

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**NANOCRISTAIS DE  $Y_2O_3$  DOPADOS COM ÉRBIO PARA APLICAÇÕES  
LUMINESCENTES**

**Antonio Carlos Brandão Silva**  
**Orientador: Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar**

**São Cristovão – SE**  
**Outubro - 2017**

ANTONIO CARLOS BRANDÃO SILVA

**NANOCRISTAIS DE  $\text{Y}_2\text{O}_3$  DOPADOS COM ÉRBIO PARA APLICAÇÕES  
LUMINESCENTES**

Tese apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação  
em Física da Universidade Federal de Sergipe,  
como parte dos requisitos para obtenção do  
título de Doutor em Física.

Orientador: Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar

São Cristovão – SE

Outubro - 2017

*Ao meu pai José de Jesus Silva (in memorian) e minha mãe Herizene Brandão Silva, que fizeram diversos sacrifícios para que eu tivesse a chance de realizar os meus sonhos e objetivos.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por iluminar o meu caminho, por me dar força e coragem para seguir em busca dos meus sonhos e objetivos.

Agradeço ao meu querido pai José (*in memoriam*) e a minha querida mãe Herizene, por todo apoio, carinho, educação, pela confiança, por acreditarem em mim, pelo imenso amor e pelos grandes ensinamentos. Amo vocês.

A minha querida irmã Cleo pelo imenso apoio, carinho e pela confiança. Te amo muito minha querida.

Ao professor Marcio A. R. C. Alencar, pela orientação deste trabalho, pela enorme paciência com os meus erros, pelos grandes ensinamentos para a minha formação acadêmica e também como homem. Obrigado pela confiança depositada e pela oportunidade de trabalhar com o senhor.

A minha querida Silvana por todo apoio e carinho. Te amo.

Ao professor Joatan, pelos grandes ensinamentos e contribuições durante toda a jornada.

Ao professor Jhon, por todas as colaborações.

Ao professor Eduardo Fonseca, por todo o apoio e disponibilidade.

A professora Zélia Macedo e a Maria Gomes pelas colaborações.

Ao professor Marcos Couto, pelos grandes ensinamentos e colaborações.

A toda a minha família pelo carinho.

Ao meu grande amigo Erinaldo (*in memoriam*)

A todos os colegas do grupo de Óptica.

Ao Manassés, obrigado pela convivência.

Ao grande Luis, obrigado pelo apoio.

A todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

A Capes, pelo apoio financeiro.

*“Neste caminho aleatório da vida, observo e vivo em tantas paisagens diferentes, tendo a certeza que não voltarei a vê-las, pois elas mudaram e o meu olhar também.”*

**Antonio Carlos Brandão**

## RESUMO

Neste trabalho foi caracterizado o fenômeno de conversão ascendente de frequências de nanocristais de óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) de três tamanhos diferentes (17, 28 e 36 nm) dopados com 2% de  $\text{Er}^{3+}$ . Os estudos espectroscópicos foram realizados excitando as amostras com um laser de diodo CW, emitindo no comprimento de onda de 800 nm e medindo os seus espectros de emissão. Analisou-se, também, o comportamento da emissão luminescente em função da potência do laser de excitação e a influência do tamanho dos nanocristais sobre a emissão luminescente observada. Além disso, investigou-se também o desempenho desses nanofósforos como sensores de temperatura nanométricos. Para isso, o comportamento do espectro de emissão de luz desse sistema foi analisado, submetendo as nanopartículas a diferentes temperaturas. Nesses sistemas, o princípio básico de funcionamento do sensor é a variação da razão da intensidade de fluorescência (RIF) proveniente dos seguintes pares de níveis  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$ , e  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$  dos íons de érbio com a temperatura da amostra. A partir das curvas obtidas, foi possível obter os parâmetros característicos dos sensores e suas respectivas sensibilidades. Verificamos que a sensibilidade do sensor de temperatura usando esses cristais é bastante elevada e que essa grandeza depende fortemente do tamanho do cristalito. Para nanotermômetros baseados na RIF entre os níveis termicamente acoplados ( $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ), a sensibilidade é maior para nanocristais de maior tamanho. Por outro lado, quando se usa a RIF entre os níveis emissores não acoplados termicamente ( $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ), a sensibilidade mais alta é obtida para os nanocristais de menor dimensão. Foi proposta, também, uma nova metodologia para medida de temperatura explorando, simultaneamente, múltiplas linhas espectrais associadas aos subníveis Stark dos íons de érbio. Esse novo método possibilitou a obtenção de sensores de temperatura com alta sensibilidade por um grande intervalo de temperatura. Os resultados obtidos indicam que nanocristais de ítria dopados com érbio são muito promissores para sensoriamento térmico em nanoescala.

## ABSTRACT

In this work, the frequency upconversion phenomenon of yttrium oxide ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) nanocrystals doped with  $\text{Er}^{3+}$  2%, at three different sizes (17, 28 e 36 nm) was studied. Spectroscopic studies were performed by exciting the samples with a CW diode laser, emitting at 800 nm wavelength and measuring their emission spectra. It was also analyzed the behaviour of the luminescent emission as a function of the excitation laser power and the influence of the size of the nanocrystals on the observed luminescent emission. The performance of these nanophosphors as nanometric temperature sensors was also investigated. For this, the behaviour of the light emission spectrum of this system was analyzed, subjecting the nanoparticles to different temperatures. In these systems, the basic principle of operation is the change of the fluorescence intensity ratio (FIR) from the following levels' pairs  $^2\text{H}_{11/2}$  and  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$  and  $^4\text{F}_{9/2}$ , and  $^4\text{S}_{3/2}$  and  $^4\text{F}_{9/2}$  of erbium ions with the sample temperature. From the obtained curves, it was possible to obtain the characteristic parameters of the sensors and their respective sensitivities. We found that the sensitivity of the temperature sensor using such crystals is rather high and this magnitude depends strongly on the crystallite size. For nanothermometers based on FIR thermally coupled between the levels ( $^2\text{H}_{11/2}$  and  $^4\text{S}_{3/2}$ ), the sensitivity is higher for larger size nanocrystals. On the other hand, when it is used the FIR between the emitting levels thermally uncoupled ( $^2\text{H}_{11/2}$  and  $^4\text{F}_{9/2}$ ), the highest sensitivity is obtained for the smaller nanocrystals. It was also proposed a new methodology for temperature measurement exploring, simultaneously, multiple spectral lines associated with Stark sublevels of erbium ions. This new method made it possible to obtain temperature sensors with high sensitivity over a wide temperature range. The results indicate that nanocrystals of yttria-doped erbium are very promising for thermal sensing nanoscale.

## Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentação Teórica .....</b>	<b>18</b>
2.1	Terras Raras .....	18
2.1.	Íons de Érbio.....	23
2.2	Transições Eletrônicas.....	24
2.2.1	Transições Radiativas.....	24
2.2.2	Transições não Radiativas.....	25
2.3	Conversão Ascendente de Frequências .....	23
2.4	Óxido de Ítrio .....	30
2.5	Sensores ópticos de temperatura.....	32
2.5.1	Método da Razão de Intensidade de Fluorescência (RIF) .....	33
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos .....</b>	<b>37</b>
3.1	Preparação das Amostras .....	37
3.2	Aparato experimental para medidas de conversão ascendente de frequências .....	37
3.3	Aparato Experimental para as Medidas de Sensoriamento Óptico de Temperatura.....	38
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões.....</b>	<b>40</b>
4.1	Medidas de conversão ascendente de frequências.....	40
4.2	Influência do tamanho dos nanocristais para sensoriamento óptico de temperatura .....	48
4.2.1	Níveis acoplados e não acoplados termicamente.....	52
4.2.1.1	Níveis acoplados termicamente .....	52
4.2.1.2	Níveis não acoplados termicamente .....	60
4.3	RIF multiespectral: otimização da sensibilidade absoluta em uma faixa de larga temperatura.....	67
4.3.1	Estratégia Proposta.....	67



4.3.2	Sistema Experimental.....	71
<b>5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>71</b>
<b>6</b>	<b>Perspectivas.....</b>	<b>83</b>
	<b>Referências.....</b>	<b>84</b>
	<b>Anexo - Produções bibliográficas durante o doutorado.....</b>	<b>95</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Distribuição radial de cargas para as camadas 4f, 5s, 5p e 6s do $Gd^{3+}$ [34].....	20
Figura 2.2 - Distribuição dos níveis de energia dos íons terras raras em um cristal de $LaF_3$ [36].....	22
Figura 2.3 - Diagrama simplificado dos níveis de energia do $Er^{3+}$ [46].....	23
Figura 2.4 - Representação esquemática, mostrando o mecanismo de absorção de estado excitado.....	27
Figura 2.5 - Representação esquemática, mostrando o mecanismo de absorção simultânea de dois fótons.....	28
Figura 2.6 - Representação esquemática, mostrando o mecanismo de transferência de energia, envolvendo dois íons.....	29
Figura 2.7 - Representação esquemática, mostrando o processo de absorção cooperativa.....	29
Figura 2.8 - Representação da estrutura do cristal de $Y_2O_3$ . (a) ao longo da direção [001]. (b) em uma direção ligeiramente desviada de [001][83].....	31
Figura 3.1 - Representação esquemática do aparato experimental, para obtenção dos espectros de fluorescência.....	38
Figura 3.6 - Representação esquemática do aparato experimental utilizado para realização das medidas de sensoriamento óptico de temperatura.....	39
Figura 4.1 - Espectro de difração de raios-X para amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000.....	41
Figura 4.2 - Refinamento Rietveld para as amostras (a) YOEr600, (b) YOEr850 e (c) YOEr1000.....	41

Figura 4.3 - Gráfico mostrando a relação entre o pico principal referente a cada amostra e o padrão PDF #41-1105.....	42
Figuras 4.4 - Imagens de microscopia eletrônica para as amostras de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Er calcinadas em (a) 600°C, (b) 850°C e (c) 1000°C .....	43
Figura 4.5 - Espectros de fluorescência para as amostras YOE600, YOE850 e YOE1000.....	44
Figura 4.6 - Intensidade de fluorescência em função da potência do laser para as emissões nos comprimentos de onda de 522 nm, 553 nm e 660 nm, as linhas vermelhas representam os ajustes lineares, referente às amostras YOE600, YOE850 e YOE1000.....	45
Figura 4.7 - Representação esquemática do diagrama simplificado dos níveis de energia do érbio Er <sup>3+</sup> e os prováveis processos de CAF, quando excitado por um laser de 800 nm.....	47
Figura 4.8 - Intensidades integradas das emissões de CAF (quadrados pretos) em função do tamanho do cristalito e as razões das áreas das emissões do verde sobre o vermelho (quadrados azuis) em função do tamanho do cristalito, medidos em temperatura ambiente.....	48
Figura 4.9 - Espectros de fluorescência para diferentes temperaturas da amostra YOE1000.....	49
Figura 4.10 - Espectros de fluorescência para diferentes temperaturas da amostra YOE850.....	50
Figura 4.11 - Espectros de fluorescência para diferentes temperaturas da amostra YOE600.....	50
Figura 4.12 - Espectro de fluorescência para a amostra de YOE1000.....	51
Figura 4.13 - Razão da intensidade de fluorescência ( $I_1/I_3$ ) em função do inverso da temperatura das amostras: (a) YOE600, (b) YOE850 e (c) YOE1000. Os quadrados pretos e linhas vermelhas correspondem aos dados experimentais e o ajuste das curvas, $\ln(RIF) = -\frac{\alpha}{T} + \beta$ , respectivamente.....	54

Figura 4.14: curvas de sensibilidades para as amostras, (a) YOEr600, (b) YOEr850 e (c) YOEr1000 referente as razões $I_1/I_2$ , $I_1/I_3$ , $I_1/I_4$ , $I_2/I_3$ , $I_3/I_4$ e $I_5/I_6$ .....	56
Figura 4.15 - Curvas de sensibilidade absoluta experimental e calculada referente à razão $I_1/I_3$ . Quadrados pretos, círculos azuis e triângulos vermelhos correspondem as amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000. As curvas contínuas pretas, são as curvas de sensibilidade absoluta obtidas pela equação 2.7.....	56
Figura 4.16 - Relação da sensibilidade máxima absoluta com o tamanho do cristalito para as amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000.....	59
Figura 4.17 - Curvas de sensibilidades relativa experimental. Quadrados pretos, círculos azuis e triângulos vermelhos correspondem aos dados das amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000, respectivamente.....	60
Figura 4.18 - Curvas da razão da intensidade de fluorescência ( $I_1/I_5$ ) em função da temperatura para as amostras. Os quadrados pretos, círculos azuis e triângulos vermelhos correspondem aos dados das amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000, respectivamente. As linhas em laranja correspondem as curvas de ajuste obtidas pela equação 2.11.....	61
Figura 4.19 – Curvas de sensibilidade absoluta calculada e experimental em função da temperatura referente à razão $I_1/I_5$ para todas as amostras. Os quadrados pretos, círculos azuis e triângulos vermelhos correspondem aos dados experimentais das amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000, respectivamente. As linhas em laranja representam os valores calculados utilizando a equação 2.21.....	62
Figura 4.20 – Comparação da variação da sensibilidade relativa com o tamanho do cristalito para as amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000.....	63
Figura 4.21 – (a) Espectro de emissão do sistema hipotético. (b) Curvas de RIF considerando sete combinações de pares de subníveis Stark acoplados termicamente, cada um com um com uma diferente energia de separação. c) Sensibilidade absoluta calculada para os sete canais hipotéticos.....	69
Figura 4.22 - (a) Espectro de emissão para a amostra YOEr1000. (b) Curvas de RIF para os setes canais associados aos subníveis Stark acoplados termicamente (CH1-7) e a curva obtida considerando a completa emissão dos níveis $^2H_{11/2}$ and $^4S_{3/2}$ (CH0).....	71

Figura 4.23 - Sensibilidade absoluta calculada para todos os canais RIF da amostra YOEr1000.....	74
Figura 4.24 - Curvas de sensibilidades absoluta experimental dos canais CH0, CH4 e CH6 para a amostra YOEr1000.....	75
Figura 4.25 - (a) Espectro de emissão da amostra YOEr600. (b) Curvas de RIF dos seis canais associados aos subníveis Stark acoplados termicamente e calculados considerando as emissões completas dos níveis $^2H_{11/2}$ and $^4S_{3/2}$ (CH0). O canal 2 não foi possível ser investigado devido ao seu baixo nível de sinal.....	77
Figura 4.26 - (a) Curvas de sensibilidades absolutas calculadas dos canais RIF para a amostra YOEr600. (b) Curvas de sensibilidades absolutas experimentais para a amostra YOEr600 referentes aos canais CH0, CH4 e CH6.....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Configuração eletrônica dos átomos e dos íons terras raras $TR^{3+}$ [29,30].....	19
Tabela 4.1 - Características estruturais das amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000.....	42
Tabela 4.2 - Especificações e nomenclaturas das linhas espectrais.....	52
Tabela 4.3 - Apresenta os valores de $\alpha$ , $\beta$ , e $S_{max}$ para a amostra YOEr600, YOEr850 e YOEr1000.....	55
Tabela 4.4 - Comparação entre as sensibilidades máxima $S_{máx}$ e o tamanho do cristalito para razão $I_1/I_3$ referente às amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000.....	58
Tabela 4.5 - Valores dos parâmetros A e C, e os valores máximos para sensibilidade $S_r$ referentes as razões $I_1/I_5$ , $I_2/I_5$ , $I_1/I_6$ e $I_2/I_6$ , obtidos para as amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000.....	62
Tabela: 4.6 - Comparação da sensibilidade absoluta relatada na literatura e obtida neste trabalho. Dois tipos de sensibilidade absoluta máxima são abordados: Valores medidos (*) e valores esperados (**)......	65
Tabela 4.7 - Comparação da sensibilidade relativa relatada na literatura e a abordado neste trabalho.....	66
Tabela 4.8 - Resumo identificando cada canal RIF com a correspondente banda, linhas e razão de intensidade do sistema hipotético.....	70
Tabela 4.9 - Resumo identificando cada canal de RIF com a sua correspondente banda, linhas, comprimento de onda de emissão e a razão de intensidade fluorescência.....	72
Tabela 4.10 - Parâmetros de RIF para os canais investigados para YOEr1000.....	73
Tabela 4.11 - Parâmetros RIF para os canais investigados da YOEr600.....	78

## 1 Introdução

Nas últimas décadas, os nanocristais dopados com íons terras raras têm despertado um enorme interesse da comunidade científica, por causa das suas propriedades luminescentes [1-3]. Estes materiais luminescentes apresentam um potencial muito promissor para serem utilizados principalmente em aplicações fotônicas [4], displays [5,6], lâmpadas fluorescentes [7], lasers [8] e imagens biológicas [9,10].

Os nanocristais de ítria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), em particular, são bastante utilizados como material luminescente devido às suas propriedades físicas e químicas. Estes nanocristais dopados com íons terras raras vêm sendo amplamente empregados para o desenvolvimento de sensores ópticos de temperatura em nanoescala [11-14]. Esses sensores geralmente são chamados de nanotermômetros ópticos e estão relacionados com as variações das propriedades luminescentes dos íons terras raras, inseridos em hospedeiros sólidos, quando o hospedeiro é submetido a diferentes temperaturas [15].

Para o desenvolvimento dos sensores ópticos de temperatura, dois principais métodos vêm sendo utilizados. O primeiro deles se baseia na medida do tempo de vida da fluorescência emitida devido a uma transição entre dois níveis energia do meio, enquanto que o outro método usa como princípio a medida da razão da intensidade das fluorescências (RIF) provenientes de dois níveis de energia distintos do material. Uma abordagem de comparação entre esses dois métodos foi realizada por Collins e colaboradores [16]. Para o desenvolvimento do presente trabalho foi utilizado o método da razão da intensidade de fluorescência (RIF). Esta metodologia foi abordada devido às vantagens que esta oferece em comparação ao método de tempo de vida, tais como a utilização de um sistema experimental mais simples e a redução da dependência de operação do sensor com as condições da medida realizada [17].

Vários trabalhos abordados na literatura apresentam vários campos de aplicações utilizando os sensores ópticos de temperatura baseados no método RIF, tais como o trabalho desenvolvido por Vetrone e colaboradores [18], em que é apresentado um nanotermômetro capaz de medir a temperatura de sistemas biológicos. Aigouy e colaboradores [19], utiliza partículas fluorescente como sensores de temperatura para digitalização de imagens térmicas de circuitos microeletrônicos. É importante destacar também, o trabalho desenvolvido por

Alencar e colaboradores [20], onde foi investigado o desempenho da sensibilidade dos sensores de temperatura para BaTiO<sub>3</sub> dopado com íons de érbio.

Entre os trabalhos que foram desenvolvidos sobre os sensores de temperatura utilizando nanocristais Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com Er<sup>3+</sup>, podemos ressaltar o trabalho desenvolvido por Joshi e colaboradores [12], que apresentou sensores de temperatura com elevados valores de sensibilidades. Outro trabalho que teve uma grande relevância para o desenvolvimento do nosso trabalho foi realizado por Lojpur e colaboradores [11], que desenvolveu medidas de sensoriamento para baixa temperatura envolvendo níveis acoplados e não acoplados termicamente. É importante destacar também o trabalho desenvolvido por Sobral e colaboradores [21], que realizou um estudo comparativo dos nanocristais de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com diferentes terras raras e avaliou a utilização desses nanocristais como nanoaquecedores.

Apesar de já existirem trabalhos na literatura sobre sensores de temperatura utilizando nanocristais de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com érbio, nenhum destes trabalhos apresentou sensores de temperatura utilizando níveis não acoplados termicamente para temperatura superior a ambiente. Também nenhum estudo foi apresentado reportando a dependência do desempenho dos nanotermômetros baseados em nanocristais de ítria dopados com érbio com o tamanho dos cristalitos utilizados.

O presente estudo tem como objetivo investigar o comportamento dos nanocristais de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com 2% de Er<sup>3+</sup> em três tamanhos de cristalitos diferentes (17, 28 e 36 nm) como sensores ópticos de temperatura. Também é apresentado uma proposta de uma nova metodologia, onde é utilizado múltiplas luminescência de vários comprimentos de onda para produzir nanotermômetros com sensibilidade alta e estável em um amplo intervalo de temperatura.

Para o desenvolvimento dos sensores ópticos de temperatura foi utilizado o método RIF, explorando níveis acoplados termicamente e também para os níveis não acoplados termicamente. Todas as medidas foram realizadas para temperaturas superiores a ambiente. Para um melhor entendimento sobre o tema, esse trabalho foi estruturado da seguinte forma.

No capítulo 2 apresentaremos uma breve introdução teórica sobre os elementos terras raras, conversão ascendente de frequências, óxido de ítrio e sensoriamento óptico de temperatura. Será feita uma abordagem sobre as suas principais características e aplicações. Uma breve introdução teórica sobre os métodos utilizados será apresentada no capítulo 3. Neste, descreveremos também os arranjos experimentais, os princípios de funcionamento, o método de preparação e as características estruturais das amostras utilizadas. No capítulo 4, serão apresentados os resultados obtidos na caracterização do processo de conversão



ascendente de frequências provenientes das amostras estudadas e através das medidas de sensoriamento óptico de temperatura. Serão realizadas também discussões sobre todos os resultados. Neste capítulo, também foi proposto uma nova metodologia que proporciona sensores de temperatura com a sensibilidade bastante elevada e estável. Por fim apresentaremos nos capítulos 5 e 6 as conclusões e as perspectivas, respectivamente.

## 2 Fundamentação Teórica

### 2.1 Terras Raras

O grupo das terras raras é composto pelo ítrio (Y), Escândio (Sc), lantânio (La) e pelos elementos químicos que formam a série dos lantanídeos, que abrangem desde o cério (Ce) ao lutécio (Lu) [22-24]. O fato destes elementos serem conhecidos como Terras Raras, não significa que eles sejam elementos realmente raros. De fato, estes materiais são encontrados de forma abundante na natureza, com exceção do promécio (Pm) que não é encontrado na natureza [25]. A origem do nome Terras Raras, está relacionado diretamente com a sua própria descoberta. Os elementos Terras raras eram encontrados na forma de minerais, nesta época chamados de "Terras". Como a separação destes elementos era de grande dificuldade na época, foi atribuído o termo "Raro".

A configuração eletrônica dos íons terras raras, com exceção do lantânio (La), escândio (Sc) e do ítrio (Y) é representada em uma configuração do tipo  $[Xe]4f^n$ . Nessa representação, [Xe] corresponde a configuração eletrônica do gás nobre xenônio (Xe), ou seja,  $[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5 5s^2 4d^{10} 5p^6$ ; n é o número de elétrons na subcamada 4f, podendo assumir valores entre 1 a 14. Os elementos terras raras quando inseridos em sólidos apresentam como estado de oxidação mais comum o trivalente (3+), embora também sejam encontrados em outros estados de oxidação [26-28]. Na Tabela 1, são apresentados todos os elementos terras raras e suas respectivas configurações eletrônicas.

Tabela 1 - Configuração eletrônica dos átomos e dos íons terras raras  $TR^{3+}$  [29,30].

<b>Elemento</b>	<b>Número Atômico</b>	<b>Configuração eletrônica do átomo</b>	<b>Configuração Eletrônica de <math>TR^{3+}</math></b>
Escândio (Sc)	21	[Ar] $3d^1 4s^2$	[Ar]
Ítrio (Y)	39	[Kr] $4d^1 5s^2$	[Kr]
Lantânio (La)	57	[Xe] $5d^1 6s^2$	[Xe]
Cério (Ce)	58	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^1$
Praseodímio (Pr)	59	[Xe] $4f^3 6s^2$	[Xe] $4f^2$
Neodímio (Nd)	60	[Xe] $4f^4 6s^2$	[Xe] $4f^3$
Promécio (Pm)	61	[Xe] $4f^5 6s^2$	[Xe] $4f^4$
Samário (Sm)	62	[Xe] $4f^6 6s^2$	[Xe] $4f^5$
Európio (Eu)	63	[Xe] $4f^7 6s^2$	[Xe] $4f^6$
Gadolínio (Gd)	64	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^7$
Térbio (Tb)	65	[Xe] $4f^9 6s^2$	[Xe] $4f^8$
Disprósio (Dy)	66	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	[Xe] $4f^9$
Holmio (Ho)	67	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	[Xe] $4f^{10}$
Érbio (Er)	68	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	[Xe] $4f^{11}$
Túlio (Tm)	69	[Xe] $4f^{13} 6s^2$	[Xe] $4f^{12}$
Itérbio (Yb)	70	[Xe] $4f^{14} 6s^2$	[Xe] $4f^{13}$
Lutécio (Lu)	71	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^{14}$

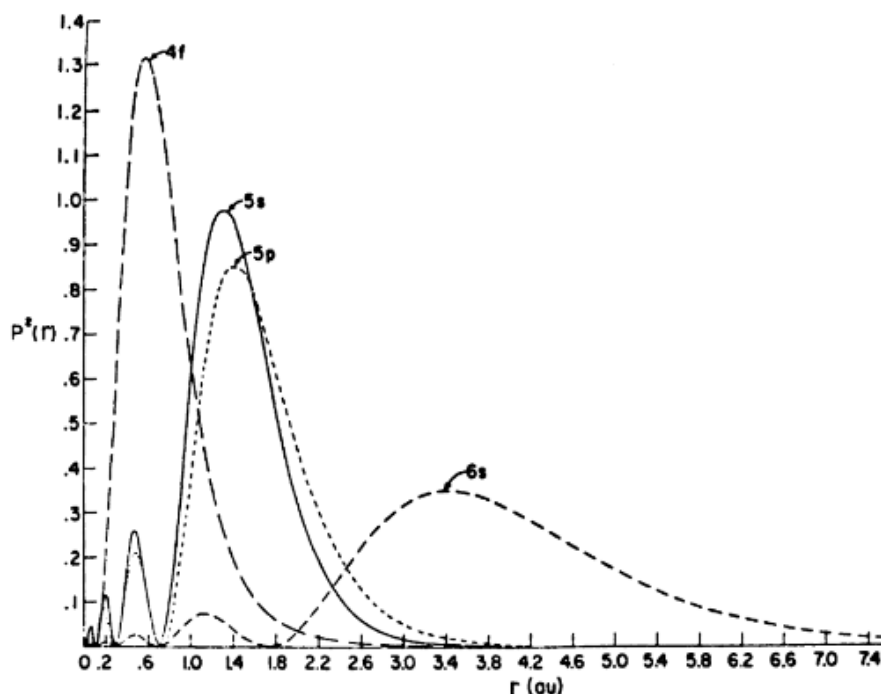
Como pode ser observado na Tabela 1, as configurações eletrônicas dos elementos terras raras com a exceção do ítrio (Y) e do escândio (Sc) são descritas utilizando como base a configuração eletrônica do gás nobre xenônio [Xe]. Para o ítrio e o escândio as configurações eletrônicas são descritas utilizando os gases nobre criptônio [Kr] e o argônio [Ar], respectivamente [31].

As propriedades ópticas na maioria dos íons terras raras são devido às transições f-f. Geralmente, os níveis de energia dos elementos terras raras são descritos usando-se a notação espectroscópica. Usando essa notação, os níveis são representados por  $^{2S+1}L_J$ , **L** é o número quântico orbital. Essa grandeza pode assumir valores inteiros **L**= 0, 1, 2, 3, 4..., no entanto, nessa representação, cada valor de **L** é representado por uma respectiva letra S, P, D, F G. **S** descreve o número quântico spin total e o **J** corresponde ao momento angular total [27].

A maioria dos elementos terras raras é caracterizada pelo preenchimento progressivo da subcamada 4f. Nestes elementos, as subcamadas mais externas 5s e 5p que estão completamente preenchidas. Por esse motivo, os elétrons da subcamada 4f, que são opticamente ativos, estão blindados eletrostaticamente pelos elétrons das subcamadas mais externas [32,33].

Na figura 2.1 pode ser observado a distribuição radial de cargas para o elemento terra rara gadolínio, onde as camadas mais externas protegem as camadas mais internas da interação com o meio [34]. Desta forma, os níveis de energia da subcamada 4f não são fortemente perturbados pelo meio externo, ou seja, pelo campo cristalino da rede hospedeira. Como consequências dessa blindagem, os cristais dopados com íons terras raras exibem linhas espectrais bem estreitas e emissões com tempos de vida longos, o que é de grande relevância para o desenvolvimento de várias aplicações [26,35].

Os elementos terras raras apresentam vários níveis de energia, que geralmente permitem absorção e emissão de luzes em comprimentos de onda que estão compreendidos nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. A Figura 2.2 mostra os níveis de energia para vários íons terras raras trivalentes (3+), em um cristal  $\text{LaF}_3$  [36].



**Figura 2.1 - Distribuição radial de cargas para as camadas 4f, 5s, 5p e 6s do  $\text{Gd}^{3+}$  [34].**

O grupo das terras raras devido às suas propriedades tem atraído um grande interesse dos pesquisadores. Ao longo dos anos estes elementos vem sendo bastante utilizados em uma grande variedade de aplicações, tais como, conversão ascendente de frequências ("upconversion") [37,38], sensores de ópticos temperatura [39,40], telecomunicações [41,42], amplificadores ópticos [39], lasers [42,43], telas coloridas [44], medicina e aplicações biológicas [18] e vários outras áreas.

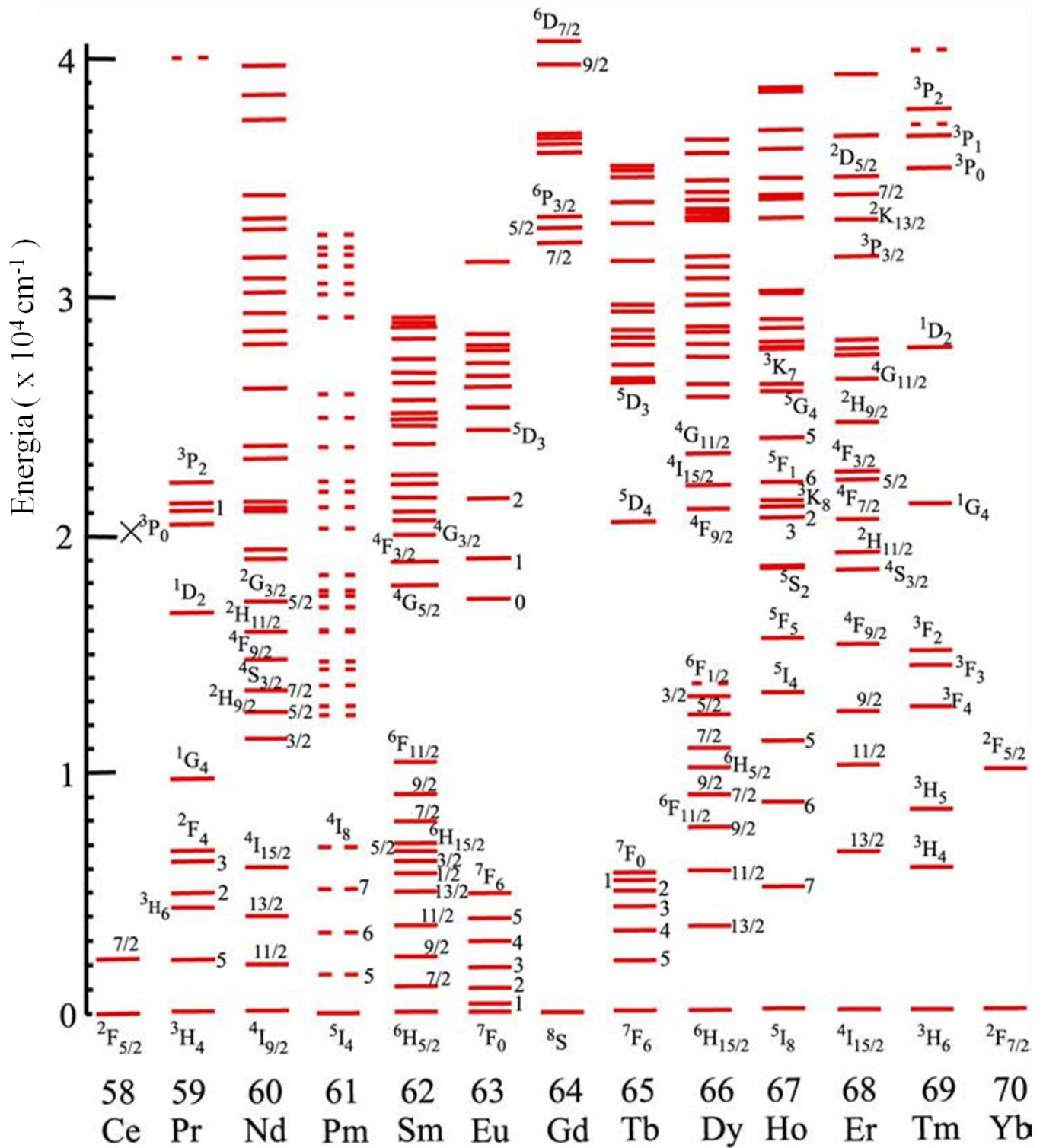


Figura 2.2 - Distribuição dos níveis de energia dos íons terras raras inseridos em um cristal de  $\text{LaF}_3$  [36].

### 2.1.2 Íon de Érbio

O érbio é um dos elementos "terras raras" mais estudados e tem sido largamente utilizado em diversas aplicações devido às suas propriedades luminescentes. A representação da configuração eletrônica para átomo de érbio é dada por  $[\text{Xe}] 4f^{12}6s^2$ . No entanto, quando é inserido como dopante em uma matriz hospedeira apresenta-se na forma do estado de oxidação trivalente ( $\text{Er}^{3+}$ ) e a sua configuração eletrônica passa a ser representada por  $[\text{Xe}] 4f^{11}$ , como pode ser observado na Tabela 1. Uma das emissões mais notáveis do  $\text{Er}^{3+}$  é a emissão em  $1,54 \mu\text{m}$  referente a transição  $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ , pois vem sendo muito utilizada em lasers e amplificadores de fibra [45-47].

Outra emissão apresentada pelo íon de érbio que também vem chamando a atenção da comunidade científica há bastante tempo é a emissão em  $2,8 \mu\text{m}$ , principalmente por causa de suas aplicações em lasers médicos [48]. É importante salientar que o íon de érbio apresenta outras emissões de grande importância, como por exemplo, emissões em 660 e 550 nm que são utilizadas em várias aplicações ópticas, tais como processos upconversion, sensoriamento de temperatura e nanoaquecedores [49-52]. Os principais níveis de energia envolvidos em processos absorção e emissão de luz estão sendo representados de forma simplificada na figura 2.3 [46].

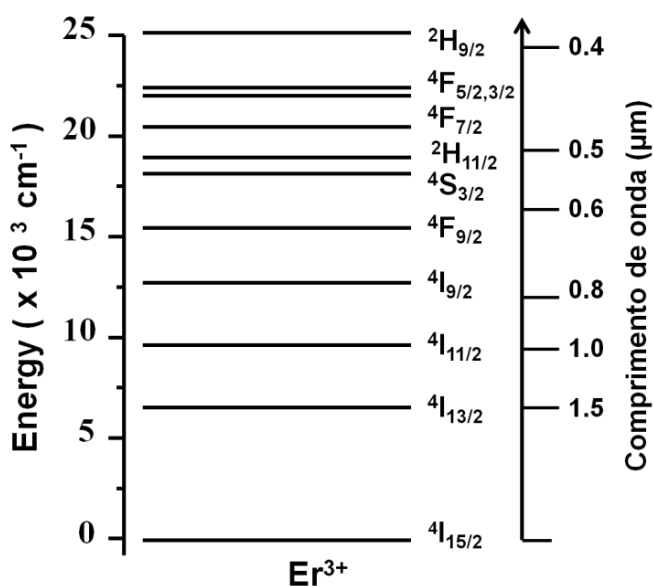


Figura 2.3 - Diagrama simplificado dos níveis de energia do  $\text{Er}^{3+}$  [46].

## 2.2 Transições eletrônicas

As transições eletrônicas por dipolo elétrico das camadas 4f dos elementos terras raras são proibidas pela regra de Laporte, pois essas transições (tipo f-f) envolvem os estados que apresentam a mesma paridade. Quando o elemento terra rara é inserido em uma matriz hospedeira, e assim provocando as interações do íon com o campo cristalino da matriz, ocorre uma mistura de estados de paridades diferentes, fazendo com que as transições sejam permitidas por dipolo elétrico. As transições podem ser caracterizadas como transições radiativas, onde predomina absorção e emissão de fótons. Também podem ser caracterizadas como transições não radiativas, fundamentadas por emissões e absorções de fônons. Por fim, algumas transições eletrônicas ocorrem devidos a processos de transferências de energia entre íons [53,54].

### 2.2.1 Transições radiativas

Em 1937 Van Vleck [55] publicou um trabalho onde afirma que as linhas finas espectrais dos íons terras raras trivalentes são originadas a partir de transições do tipo f-f, ou seja, transições intraconfiguracionais da camada 4f. Ele afirmou também que essas transições poderiam ser por dipolo elétrico, quadrupolo elétrico e dipolo magnético. Alguns anos depois Broer et al. [56] desenvolveu um trabalho no qual chegou a conclusão que as transições observadas para os íons terras raras trivalentes são mais comuns pelo o mecanismo de dipolo elétrico forçado [57].

Para explicar de forma completa as transições dos íons terras raras por dipolo elétrico foram desenvolvidas em 1962 duas teorias de forma separadas que apresentaram resultados semelhantes. Uma das teorias foi apresentada por Judd [58] e tinha como objetivo determinar as intensidades do espectro absorção dos íons terras raras. A outra teoria foi apresentada por Ofelt [59], onde o objetivo era estabelecer as intensidades dos espectros de emissões dos íons terras raras. Desta forma, a união destas duas teorias formou a teoria Judd-Ofelt.

Através da teoria Judd-Ofelt foi possível determinar a probabilidade de transição radiativa de um estado multieletrônico B para outro estado multieletrônico B'. É importante



ressaltar que se trata de uma transição por dipolo elétrico forçado. A seguir é apresentada a expressão matemática para a probabilidade de transição radiativa [58,59,60]

$$A(a, J; a', J') = \frac{64\pi^4 v^3}{3hc^3(2J+1)} \chi \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| U_{aj, a'j'}^\lambda \right|^2 \quad (2.1)$$

Os estados multieletrônicos B e B' são representados na expressão 2.1 por  $|\alpha, J\rangle$  e  $|\alpha', J'\rangle$ , respectivamente.

Na equação 2.1,  $h$  é a constante Planck,  $\chi$  é o fator de correção de campo local,  $e$  é carga eletrônica,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $v$  é a frequência do fóton de excitação  $\Omega_\lambda$  é parâmetro de intensidade da transição e  $U_{aj, a'j'}^\lambda$  é o tensor de acoplamento intermediário entre os estado envolvidos na transição [58,59,60][58-60].

### 2.2.2 Transições não radiativas

As transições não radiativas são caracterizadas por transições onde não ocorre processos de absorção e emissão de luz. Nos processos de transições não radiativas podem ocorrer emissão ou absorção de fônons (modos vibracionais da rede hospedeira), como consequências das interações entre os íons e a matriz hospedeira. Devido a estas interações, as transições entre os níveis eletrônicos podem ocorrer. Nesse processo, os íons podem transferir a energia em excesso para matriz hospedeira, provocando um aquecimento da matriz ou a matriz transfere energia para os íons. É possível também ocorrer a transição devido à transferência de energia entre os íons [61-63].

Os mecanismos das transições não radiativas competem com as transições radiativas, sendo os processos multifônon os mais relevantes para as transições não radiativas [61]. Em estudos desenvolvidos por Riseberg e Moos [64] foi mostrado de uma forma empírica que a probabilidade das transições não radiativas entre dois níveis por multifônon apresenta uma dependência exponencial com a diferença de energia entre os níveis (gap de energia), conhecida com a lei do gap. Desta forma, a taxa de decaimento não radiativo é dada pela seguinte expressão [65-67]:

$$w_{mf} = C[n(T) + 1]^p e^{(-\partial \Delta E)} \quad (2.2)$$

sendo  $C$  e  $\partial$  parâmetros que dependem da matriz hospedeira,  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os dois níveis,  $p$  é o número de fônons que participa do processo para que ocorra a transição entre os níveis e  $n(T)$  representa o número de ocupação de Bose Einstein para o modo de fônon efetivo [65,67].

Na expressão 2.3 o número de fônons  $p$  pode ser representado da seguinte forma:

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar \omega_{m\acute{a}x}} \quad (2.3)$$

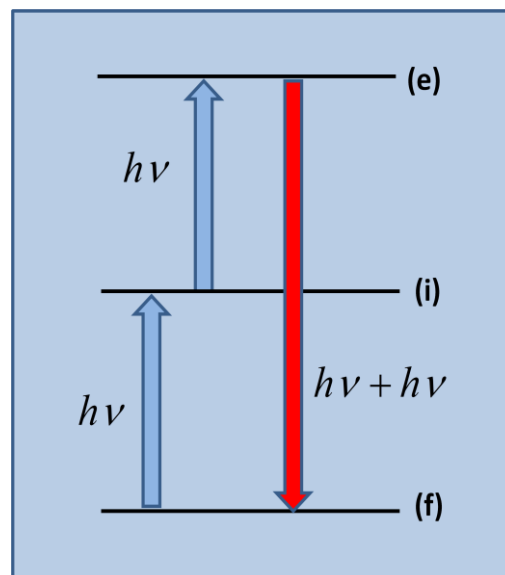
onde  $\hbar \omega_{m\acute{a}x}$  representa a energia máxima dos fônons ópticos.

### 2.3 Conversão Ascendente de Frequências

O processo em que um material é excitado por uma radiação de comprimento de onda  $\lambda_1$  e a radiação emitida apresenta um comprimento de onda  $\lambda_2$ , sendo que  $\lambda_2$  é menor que  $\lambda_1$ , é denominado de conversão ascendente de frequências (CAF). Este fenômeno óptico não linear também é conhecido como emissão anti-Stokes. Durante este processo ocorre a interação de dois ou mais fótons com meio material [68-70].

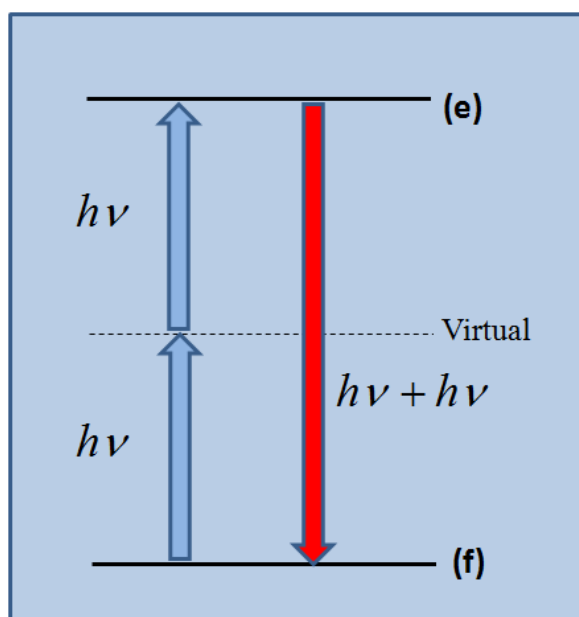
O processo de CAF pode ser originado por diversos mecanismos físicos, como por exemplo, absorção de estado excitado ou absorção sequencial de dois fótons, absorção simultânea de dois fótons e transferências de energias [13,71].

No mecanismo de absorção de estado excitado ou sequencial de dois fótons, um fóton com a energia  $h\nu$  é absorvido por um íon no estado fundamental (f), que muda para o estado mais excitado intermediário (i). Imediatamente o íon absorve outro fóton de energia  $h\nu$  e muda para o estado excitado (e). Logo depois, retorna para o estado fundamental emitindo um fóton. A energia desse fóton é dada pela soma das energias dos fótons que foram absorvidos ( $h\nu + h\nu$ ) [13,72]. Na Figura 2.4 é apresentado o esquema para o processo de absorção de estado excitado.



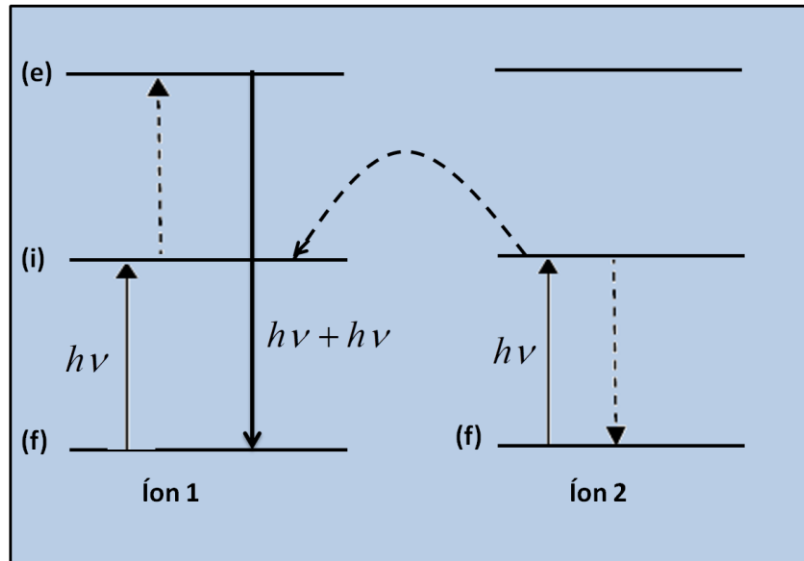
**Figura 2.4** - Representação esquemática, mostrando o mecanismo de absorção de estado excitado.

O processo de absorção simultânea de dois fótons ocorre quando um íon é excitado no estado fundamental (f) e passa para um estado intermediário virtual, onde permanece por um tempo muito curto e logo em seguida muda para o estado excitado (e) [73,65,74]. Para que essa transição aconteça é necessário que o íon absorva simultaneamente dois fótons. No estado excitado (e), um fóton com a energia ( $h\nu + h\nu$ ) é emitido e o íon retorna para o estado fundamental [32,75]. O processo de absorção simultânea de dois fótons pode ser observado na Figura 2.5.



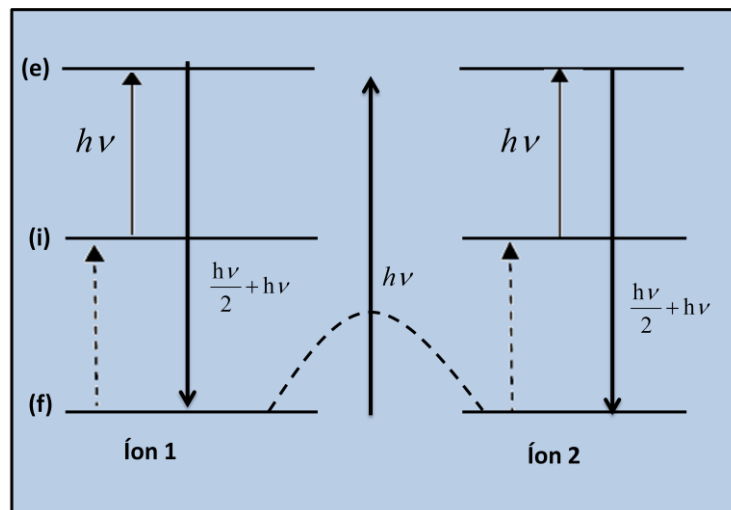
**Figura 2.5 - Representação esquemática, mostrando o mecanismo de absorção simultânea de dois fótons.**

Outros mecanismos físicos que podem dar origem ao processo CAF são as transferências de energias, como por exemplo, a transferência de energia entre dois ou mais íons [76]. Neste caso, um deles irá ceder energia e o outro receberá energia, ou seja, um íon será o doador e outro o receptor. Durante este processo, os íons que estão inicialmente no estado fundamental (f), absorvem fótons e mudam para o estado intermediário (i), em seguida um dos íons transfere energia para outro e retorna para o estado fundamental (f). O íon que recebeu a energia muda para o estado excitado (e) e depois retorna para o estado fundamental [68,77]. Esse processo pode ser observado na Figura 2.6.



**Figura 2.6 - representação esquemática, mostrando o mecanismo de transferência de energia, envolvendo dois íons.**

Outro exemplo de transferência de energia é o mecanismo de absorção cooperativa [78]. Nesse caso, dois íons inicialmente no estado fundamental (f) absorvem juntamente um único fóton de energia  $h\nu$  e mudam para o estado excitado (i). Os dois íons podem absorver outros fótons com a energia  $h\nu$  e então mudar para o estado excitado (e). Logo depois decaem retornando para o estado fundamental (f) [41,46]. O mecanismo de absorção cooperativa está sendo mostrado na Figura 2.7.



**Figura 2.7: representação esquemática, mostrando o processo de absorção cooperativa.**

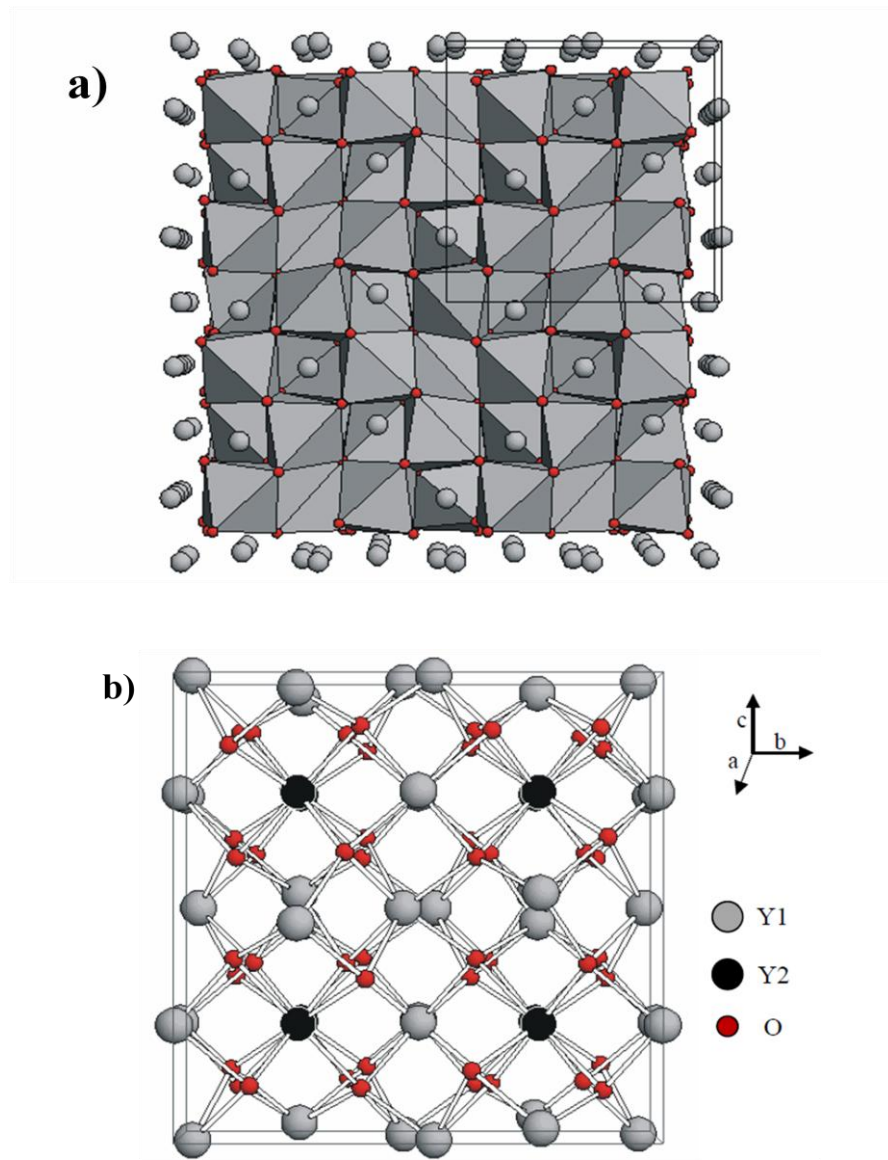
As intensidades das emissões das bandas de CAF dependem da intensidade da fonte incidente nas amostras, desta forma, segue a uma lei de potência, que pode ser representado pela seguinte expressão [79-81].

$$I_F \propto I_{Laser}^N, \quad (2.4)$$

sendo que  $I_F$  representa a intensidade de fluorescência,  $I_{Laser}$  representa a intensidade da fonte incidente na amostra e  $N$  é o número de fótons do laser utilizado como fonte de excitação no experimento. Desta forma, um gráfico obtido da relação do  $\log(I_F)$  em função do  $\log(I_{Laser}^N)$  resultará em uma reta com inclinação  $N$  [79-81].

## 2.4 Óxido de Ítrio

O óxido ítrio ( $Y_2O_3$ ), que também é chamado de Ítria, apresenta uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, que faz parte do grupo espacial Ia3. O Cristal de  $Y_2O_3$  apresenta a sua célula unitária caracterizada com um parâmetro rede dado por  $a_0 = 10,6 \text{ \AA}$ . Os sítios de cátion  $Y^{3+}$  que compõem a célula unitária do óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ) são 32, sendo organizados na forma de octaedros [82-85]. Estes sítios aparecem dispostos em duas posições diferentes: sendo que Y1 ocupa os sítios 8a e Y2 ocupa os sítios 24d. Diferentemente do cátion  $Y^{3+}$ , os ânions  $O^{2-}$  são representados por apenas um sítio, ocupando o sítio 48e. [83,84,86]. Na Figura 2.8 pode ser observada a estrutura do cristal de  $Y_2O_3$ .



**Figura 2.8 - Representação da estrutura do cristal de  $Y_2O_3$ . (a) octaedros, (b) com plano (001) paralelo a página [83].**

Nas últimas décadas o óxido de ítrio tem sido investigado intensamente, devido às suas propriedades bem distintas, como por exemplo, um altíssimo ponto de fusão, que é de aproximadamente de  $2450\text{ }^{\circ}\text{C}$  e alta condutividade térmica, que chega a  $33\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [87-89]. O cristal de óxido de ítrio apresenta um gap de energia de  $5,8\text{ eV}$ , o que é uma excelente característica para aplicação em guias de onda. Além disso, tem um índice de refração bastante elevado, de aproximadamente 2 [87,90], possui uma ótima estabilidade física e química, baixa frequência de fônons ( $380\text{cm}^{-1}$ ) [91,92] e apresenta uma larga transparência óptica constituindo a região de comprimento de onda de  $0,28$  a  $8\text{ }\mu\text{m}$  [87,84,93].

Algumas das propriedades da ítria, tal como o raio iônico, apresenta uma grande semelhança com as propriedades dos íons terras raras, o que a torna uma excelente matriz hospedeira [93,94].

Devido às propriedades físicas e químicas, o óxido de ítrio exibe um grande potencial para ser utilizado em várias aplicações, como por exemplo, estabilizador estrutural da Zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) [95,96]. A ítria quando dopada com um dos elementos terras raras se torna um bom material luminescente, por conseguinte, sendo considerado como um material muito promissor em um vasto campo de aplicações.

O óxido de ítrio dopado com európio ( $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ) vem sendo utilizado na fabricação de cerâmica [97], lâmpadas fluorescente [98], displays de plasma [91], tubos de raios catódicos [99], dispositivos optoeletrônico [100], sistemas biológicos [101], tintas luminescentes [102], cintiladores [103] e várias outras aplicações.

Quando o óxido de ítrio é dopado com érbio ( $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ ) também se torna um excelente material luminescente e apresenta várias aplicações, como em filmes [93], termometria óptica [13], cerâmica laser [104], lasers de "upconversion" [90], imagens biológicas [105], comunicações ópticas [106], displays [107] e entre outras.

## 2.4 Sensores ópticos de temperatura

O desenvolvimento de sensores ópticos vem se tornando um campo de pesquisa bastante ativo na comunidade científica, alcançando, desta forma, um campo bem diversificado de aplicações. Dentre estes campos, temos a biomedicina [108,109,110], nanotecnologia [111,112] e fotônica [113,114].

Os sensores ópticos apresentam uma série de vantagens em relação aos sensores convencionais. Algumas dessas vantagens são alta sensibilidade à medição, o fato de não serem afetados por interferências eletromagnéticas, são mais robustos aos fatores do ambiente e apresentam também um baixo nível de ruído [115,116]. Existe um grande número de sensores ópticos, como por exemplo, sensores de fibra óptica [117,118], temperatura, pressão, chuva e deslocamentos [118]. Devido aos objetivos deste trabalho, só será abordado de forma mais abrangente o sensoriamento óptico de temperatura.

Com o avanço e desenvolvimento da nanotecnologia surgiram várias técnicas de nanotermometria. Uma dessas técnicas é nanotermometria óptica, que verifica opticamente as mudanças devidas à temperatura induzida nas propriedades dos materiais [15].



As técnicas interferométricas, pirometria, microscopia Raman e os métodos que utilizam a fotoluminescência podem ser utilizados em nanotermometria óptica [15]. Dentre os diferentes materiais, os que apresentam características de CAF têm grande potencial para serem utilizados em nanotermometria óptica [38].

Os sensores ópticos de temperatura baseados em técnicas fotoluminescentes que também são chamados de termômetros luminescentes ou nanotermômetros (quando o material usado como sensor tem dimensões nanométricas) vêm despertando o interesse dos pesquisadores devido às suas vantagens em relação aos sensores de temperatura convencionais [119-121].

Atualmente existem vários tipos sensores de temperaturas baseados em técnicas de fotoluminescência. Como as propriedades fotoluminescentes dos materiais estão diretamente relacionadas com a variação de temperatura, os termômetros luminescentes funcionam explorando a variação da intensidade de emissão com a mudança de temperatura [122]. Os principais métodos de medidas que vem sendo utilizados neste processo são o tempo de vida da fluorescência [123] e a razão de intensidade de fluorescência (RIF) [124]. Para realização deste trabalho utilizamos o método RIF [16], o que será abordado no próximo tópico.

#### **2.4.1 Método da Razão de Intensidade de Fluorescência (RIF)**

O método da razão de intensidade de fluorescência (RIF) [16] é um método que leva em consideração a dependência da fluorescência com a temperatura. Esta metodologia é fundamentada em utilizar a razão entre duas linhas de emissões do espectro fotoluminescente que estão acopladas termicamente [125-127].

O método RIF apresenta várias vantagens em relação aos métodos convencionais. Por exemplo, esse método não é afetado por problemas de flutuações das fontes de luz de excitação e nem pelo fato dos materiais luminescentes não serem totalmente uniformes. Além disso, apresenta uma alta sensibilidade e um baixo custo. Desta forma, o método RIF oferece uma maior precisão nas medidas de temperaturas [122,124,128] e devido a todas estas vantagens vem sendo amplamente utilizado em nanotermometria [38].

O método RIF está baseado no acoplamento térmico entre os níveis energeticamente próximos, ou seja, os níveis que apresentam diferença de energia menor que  $2000\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta E < 2000\text{ cm}^{-1}$ ) [129]. Nessa situação, a razão entre as densidades de população destes níveis pode ser descrita por uma distribuição de população, que é chamada de distribuição de Boltzmann.

Existindo proporcionalidade da intensidade fluorescente com as populações dos níveis eletrônicos, a RIF pode ser representada pela seguinte expressão [125,130]:

$$RIF = \frac{N_2}{N_1} = \frac{I_{2j}}{I_{1j}} = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}} \exp \left[ \frac{-\Delta E}{kT} \right] = B \exp \left[ \frac{-\Delta E}{kT} \right], \quad (2.5)$$

onde,

$$B = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}}. \quad (2.6)$$

Nessas equações,  $N_i$  é o número de íons,  $I_{ij}$  a intensidade fluorescente,  $g_i$  a degenerescência,  $\sigma_i$  é a seção de choque de emissão,  $\omega_i$  a frequência angular,  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os níveis termicamente acoplados,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é temperatura absoluta [130,131].

Uma das principais características de um sensor é a sua sensibilidade absoluta. Para o desenvolvimento de um sensor óptico de temperatura utilizando o método RIF, a sensibilidade pode ser determinada como a taxa desta razão com a temperatura. Desta forma, a sensibilidade também denominada de sensibilidade absoluta ( $S_a$ ), pode ser representada pela seguinte expressão:

$$S_a = \frac{d(RIF)}{dT} = \frac{B \Delta E}{kT^2} \exp \left[ \frac{-\Delta E}{kT} \right]. \quad (2.7)$$

Realizando a derivada da expressão (2.7) em relação à temperatura e depois igualando a zero, é possível determinar a sensibilidade máxima ( $S_{máx}$ ) e assim, é possível avaliar a eficiência do sensor de temperatura.

A partir da derivada da equação (2.7) e em seguida igualando a zero, obtemos a seguinte expressão:

$$T_{max} = \frac{\Delta E}{2k}. \quad (2.8)$$

Substituindo o valor de  $T_{max}$  na equação (2.7), obtemos o valor da sensibilidade máxima  $S_{máx}$ , que está sendo representada pela seguinte expressão:

$$S_{máx} = \frac{4Bk}{\Delta E} \exp(-2). \quad (2.9)$$

A sensibilidade para um sensor desse tipo varia com a temperatura da amostra e devido a este motivo, o seu valor máximo é mais utilizado para se comparar o desempenho de diferentes hospedeiros como sensores. O valor máximo da sensibilidade depende tanto das propriedades das emissões em cada hospedeiro (seção de choque, degenerescência etc), quanto da diferença de energia entre os níveis utilizados.

Outra forma de se avaliar a eficiência do sensor de temperatura é realizada através da sensibilidade relativa [113,132], que pode ser definida pela expressão

$$Sr = \frac{S_a}{RIF}. \quad (2.10)$$

De fato, esse parâmetro é mais adequado para se comparar a performance de sensores de temperatura que utilizam princípios básicos distintos.

Recentemente, foi demonstrado que a metodologia RIF também pode ser utilizada para situações em que os níveis emissores de energia não estão acoplados termicamente [11,133], ou níveis emissores que estão associados a diferentes íons [134]. Os mecanismos de excitação dos níveis de energia responsáveis pelas emissões exploradas nessa metodologia envolvem transições assistidas por fônons. Por esse motivo, elas dependem da temperatura das amostras e essa dependência é suficiente para o desenvolvimento de sensores de temperatura muito eficientes [62, 135-138]. Embora seja possível alcançar sensibilidades muito elevadas usando essas abordagens, modelar o princípio de operação desse tipo de sensor não é uma tarefa fácil. O número de possíveis processos de excitação e desativação que desempenha papéis importantes nos fenômenos observados pode ser enorme e uma solução analítica precisa do sistema de equações de taxa que descreve o fenômeno inteiro não é facilmente obtida. Mesmo quando uma solução aproximada pode ser avaliada [134], pode não apresentar a simplicidade da equação 2.5.

No entanto, algumas expressões matemáticas empíricas foram propostas e aplicadas de forma satisfatória para descrever o funcionamento dos sensores baseado nos pares de níveis termicamente desacoplados. Em um trabalho publicado em 2014 por Lojpur e colaboradores [11], foi demonstrado que para os níveis não acoplados termicamente é possível utilizar a metodologia RIF utilizando a seguinte expressão empírica para relacionar a RIF com a temperatura da amostra:

$$RIF = A \exp\left(\frac{T}{C}\right), \quad (2.11)$$

sendo que  $A$  e  $C$  são parâmetros obtidos pelo ajuste das curvas [11].

Realizando a derivada da expressão (2.11) é obtida a seguinte expressão para a sensibilidade absoluta  $S_a$ , envolvendo os parâmetros  $A$  e  $C$  [11].

$$S_a = \frac{A}{C} \exp\left(\frac{T}{C}\right) = \frac{RIF}{C}, \quad (2.12)$$

Calculando a sensibilidade relativa ( $S_r$ ) temos a seguinte expressão [11],

$$S_r = \left| \frac{1}{RIF} \frac{\partial RIF}{\partial T} \right| = \left| \frac{1}{C} \right| \quad (2.13)$$

No caso dos níveis não acoplados termicamente, a sensibilidade relativa tem um valor constante e a sensibilidade absoluta não apresenta um valor máximo. Desta forma, Lojpur e colaboradores [11] propuseram usar essa quantidade para comparar o desempenho de sensores de temperatura distintos.

### **3 Materiais e Métodos**

#### **3.1 Preparação das Amostras**

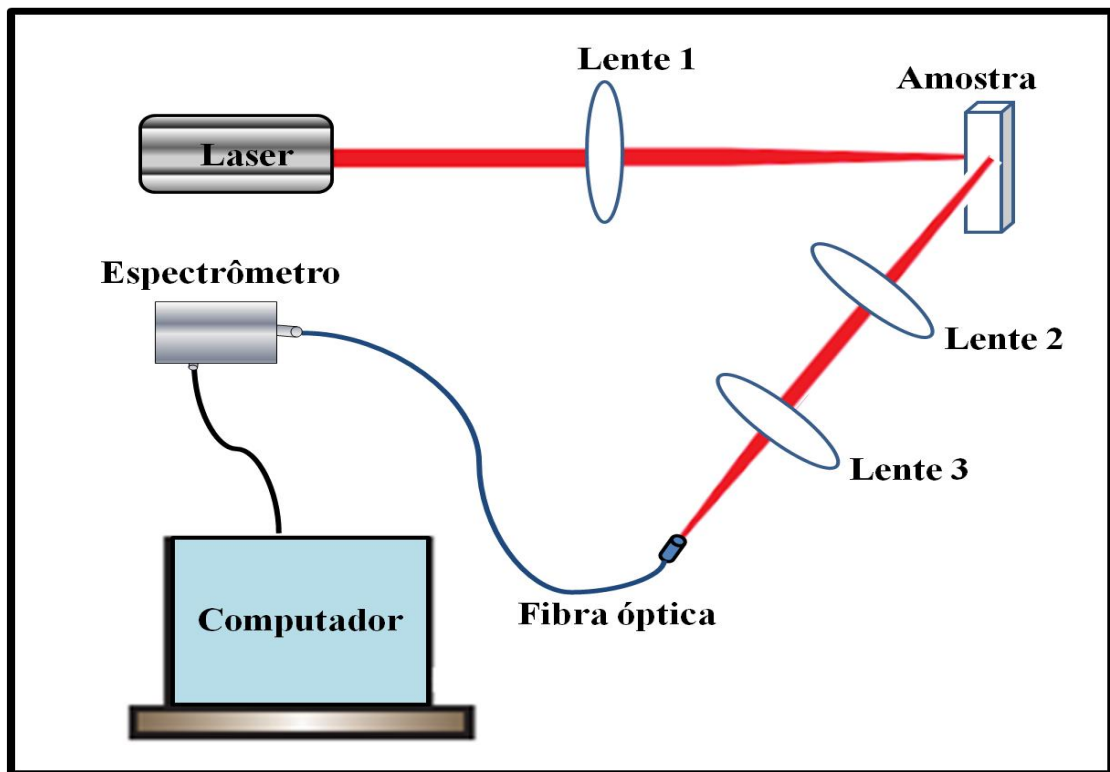
As amostras utilizadas nesse trabalho foram produzidas pelo grupo de Materiais Cerâmicos Avançados da Universidade Federal de Sergipe (UFS), liderado pela professora Zélia Macedo.

O método utilizado para preparação das amostras de  $Y_2O_3:Er$  (2%) foi o método sol gel via PVA (álcool polivinílico) [139,140,21]. Inicialmente, uma solução de álcool polivinílico (PVA) a uma concentração de 0,1 g/mL (10%) foi preparada dissolvendo-se o PVA granulado em água com aquecimento a 80 °C. Essa solução foi utilizada na produção de todas as amostras.

A solução metálica precursora foi preparada dissolvendo-se quantidades estequiométricas dos reagentes  $Y(NO_3)_3$  (99,99%) e  $ErCl_3 \cdot 6H_2O$  (Aldrich®, 99,999%) em água destilada a uma concentração de 0,2 g/mL e mantendo-se a proporção de 2 mol% de íons  $Er^{3+}$ . Após a completa dissolução dos sais, a solução de PVA foi adicionada à solução metálica sob constante agitação, que era mantida por 30 minutos. Depois disso, a solução era levada para secagem da água a 100 °C por 24 h e em seguida, pré-calcinada a 200 °C por 5 h. O pó pré-calcinado, conhecido como xerogel, era então homogeneizado, separado em diferentes lotes e calcinado em três temperaturas diferentes, 600, 850 e 1000 °C por 5 h. Estas amostras serão seguidamente referidas como YOEr600, YOEr850 e YOEr1000, respectivamente.

#### **3.2 Aparato experimental para medidas de conversão ascendente de frequências**

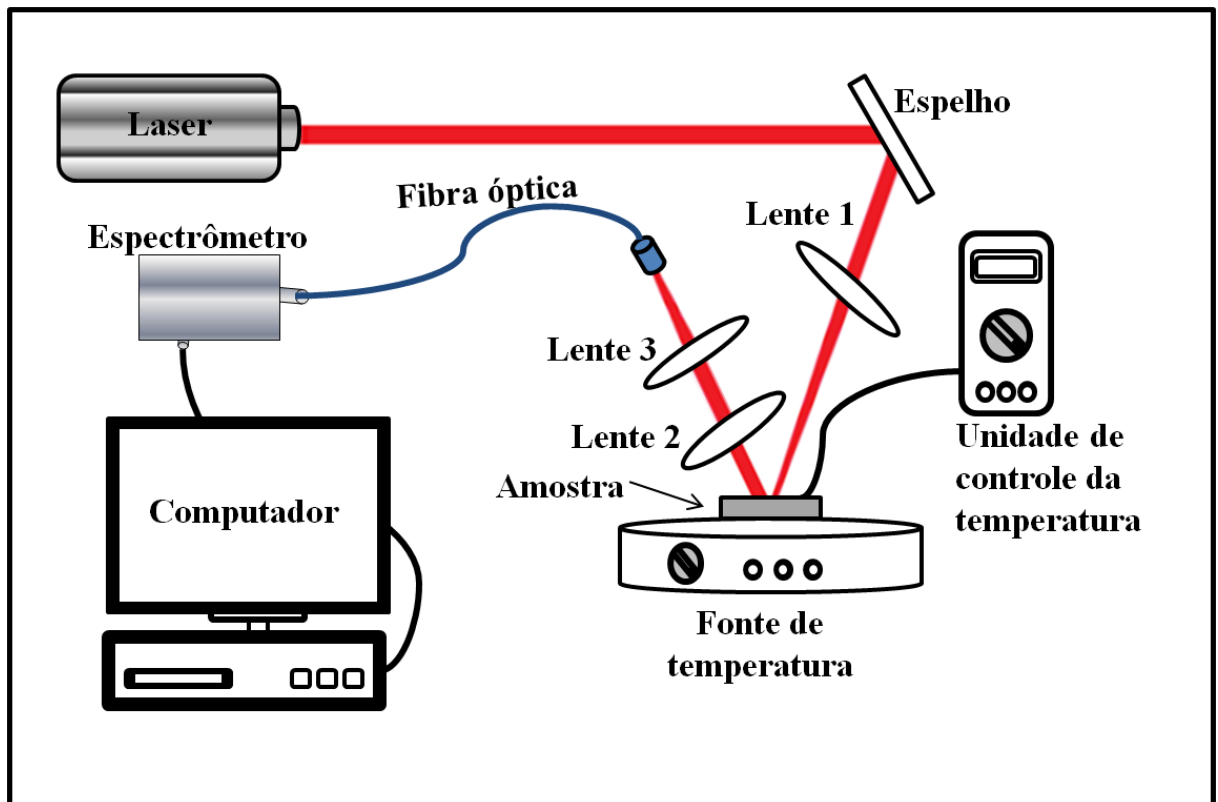
As medidas de CAF foram realizadas utilizando como fonte de excitação um laser de diodo que emite de forma contínua em comprimento de onda de 800 nm. Na Figura 3.1 é apresentado aparato experimental utilizado para o desenvolvimento das medidas, no qual a luz é focalizada na amostra pela lente 1. A luz emitida é colimada pela lente 2 e acoplada na fibra óptica pela lente 3. Desta forma, a fluorescência é transmitida através da fibra óptica para um espectrômetro, que por sua vez está ligado ao computador, onde será realizada a análise de todos os dados. Neste aparato foi possível controlar potencia do laser incidente nas amostras através de filtros neutros.



**Figura 3.1 - Representação esquemática do aparato experimental, para obtenção dos espectros de fluorescência.**

### **3.3 Aparato Experimental para as Medidas de Sensoriamento Óptico de Temperatura**

As medidas de sensoriamento de temperatura foram realizadas utilizando um aparato experimental semelhante ao apresentado na Figura 3.1. A diferença entre os aparatos foi que para a realização deste novo experimento, as amostras foram colocadas sobre um aquecedor, que possibilitou aumentar a temperatura da amostra, variando de 295 K a 497 K, como pode ser visto no aparato experimental apresentado na Figura 3.2. O monitoramento da temperatura foi realizado através de um termopar colocado em contato com o aquecedor. O feixe do laser estava focado na superfície da amostra em aproximadamente 60°.



**Figura 3.2 - Representação esquemática do aparato experimental utilizado para realização das medidas de sensoriamento óptico de temperatura.**

## 4 Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentaremos os resultados que foram obtidos através da caracterização das propriedades ópticas e estruturais para as amostras de óxido de ítrio dopado com 2% de  $\text{Er}^{3+}$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ : 2% $\text{Er}^{3+}$ ). Os resultados obtidos para caracterização estrutural das amostras de óxido de ítrio dopadas com érbio, tais como DRX, Refinamento Rietveld e as imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidos pelo grupo de Materiais Cerâmicos Avançados da Universidade Federal de Sergipe (UFS), liderado pela professora Zélia Macedo. As medidas de DRX foram obtidas através do difratômetro da marca Rigaku modelo RINT 2000/PC, com radiação  $K_\alpha$  do cobalto. No estudo desenvolvido nessa tese, observamos e caracterizamos os processos de conversão ascendente de frequências exibidos por esses nanomateriais quando excitados por um laser sintonizado na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Investigamos, também, a influência da temperatura do ambiente sobre tais propriedades. Por fim, explorando esse comportamento, avaliamos a performance destes materiais para sensoriamento óptico de temperatura.

Nas figuras 4.1 e 4.2 (a), (b) e (c) são apresentados os resultados da difração de raio X de todas as amostras, bem como seus padrões refinados, onde pode se notar uma boa qualidade de ajustes. Através da difração de raios X e Refinamento Rietveld foi possível realizar a caracterização estrutural das amostras. Foi observada uma única fase cristalina cúbica para todas as amostras.

Utilizando a largura a meia altura dos picos de difração, foi estimado o tamanho médio dos cristalitos por meio da equação de Scherrer [141,142]. As amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000 apresentaram tamanhos de 17, 28 e 36 nm, respectivamente. Sendo observado que quanto maior é a temperatura de calcinação maior é tamanho do cristalito. Notamos também, que ocorre a diminuição do parâmetro de rede  $\alpha$ , assim como o volume da célula com o aumento do tamanho do cristalito. O mesmo comportamento foi observado para nanopartículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopadas com o  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  e para nanopartículas de óxido de cério sintetizadas por métodos químicos úmidos [143-145]. Todas as características estruturais das amostras e suas respectivas nomenclaturas utilizadas estão apresentadas na Tabela 4.1.



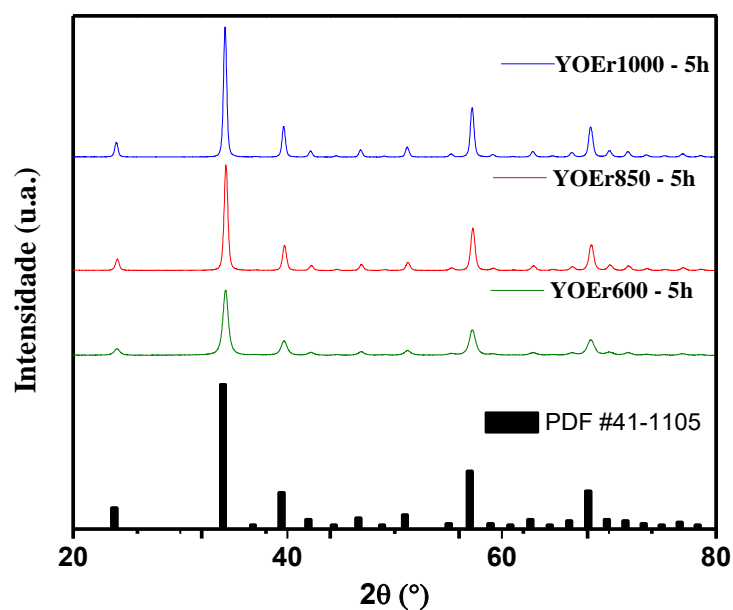


Figura 4.1 - Espectro de difração de raios-X para amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000.

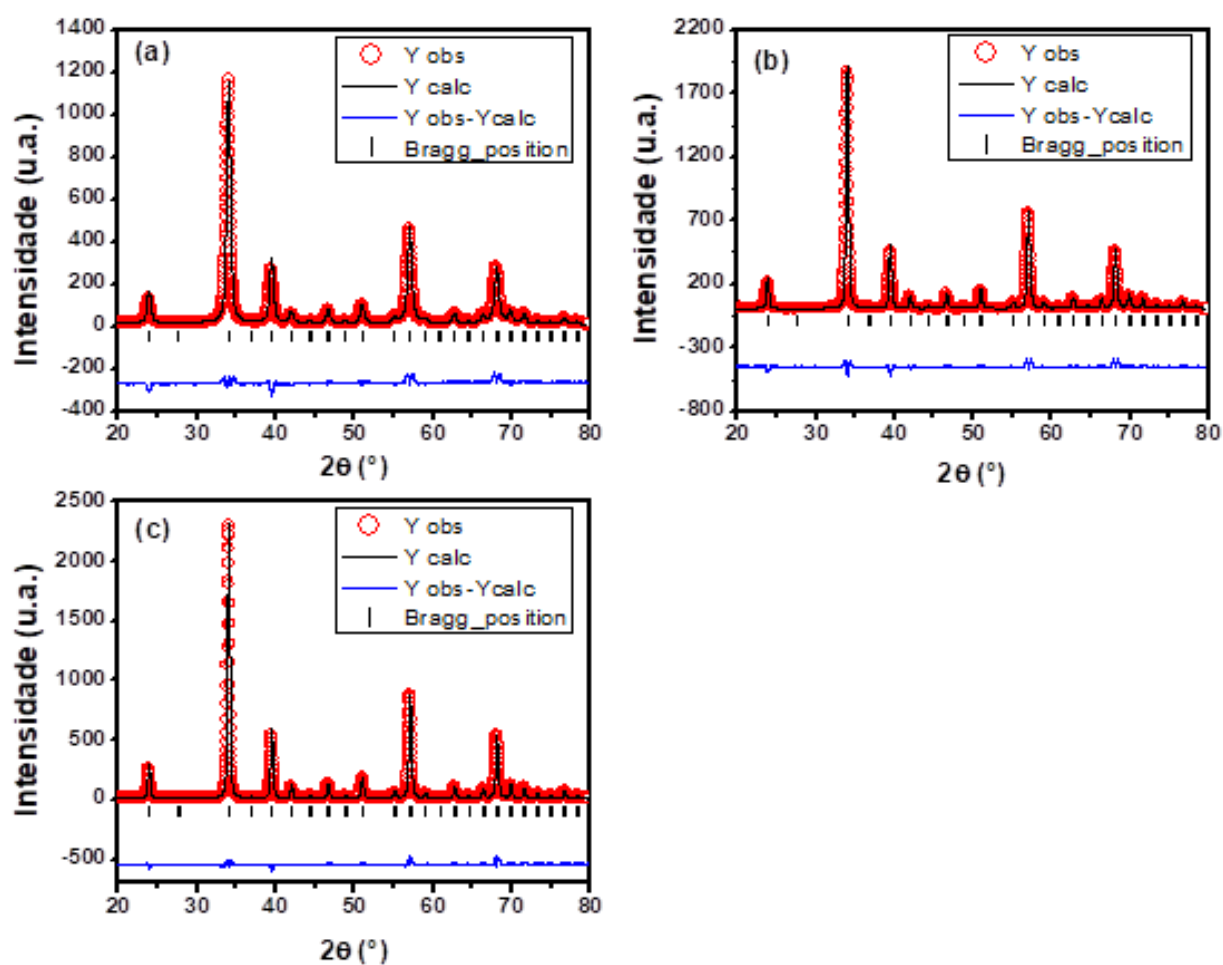


Figura 4.2 - Refinamento Rietveld para as amostras (a) YOEr600, (b) YOEr850 e (c) YOEr1000

Tabela 4.1 - Características estruturais das amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000.

Parameters	ICSD #15-5173	Amostras		
		YOEr600	YOEr850	YOEr1000
Grupo espacial		<i>Ia3</i>	<i>Ia3</i>	<i>Ia3</i>
a = b = c (Å)	10.60389	10.609(1)	10.6060(1)	10.5993(4)
Volume da célula (Å <sup>3</sup> )	1192.33	1193.95(19)	1193.029(31)	1190.773(77)
Tamanho do cristalito (nm)		17	28	36
$R_p$		17.6	13.6	15.8
$R_{wp}$		22.3	18.1	22.7
$R_{exp}$		19.3	17.8	17.5
$R_{Bragg}$		8.95	5.95	7.79
$\chi^2$		1.331	1.038	1.684

Na figura 4.3 pode ser observado que ocorreu um deslocamento do pico principal em relação ao padrão, que corresponde aos seguintes valores: 0,28° para a amostra YOEr600 , 0,26° para a amostra YOEr850 e 0,18° para a amostra YOEr1000°. Também é notado que as intensidades dos picos segue a seguinte relação: YOEr1000° > YOEr850 > YOEr600.

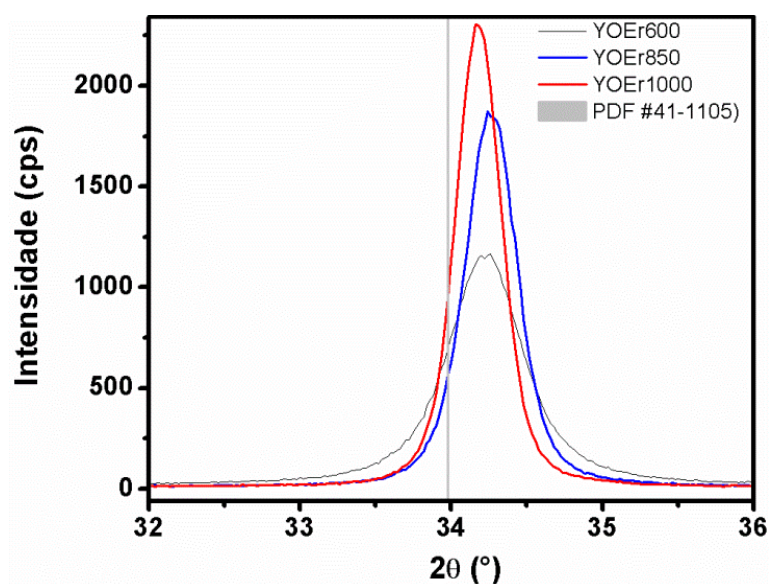
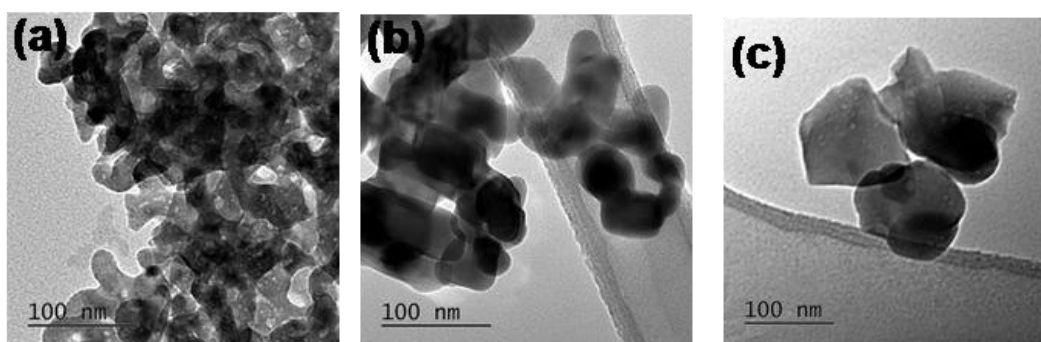


Figura 4.3 - Gráfico mostrando a relação entre o pico principal referente a cada amostra e o padrão PDF #41-1105.

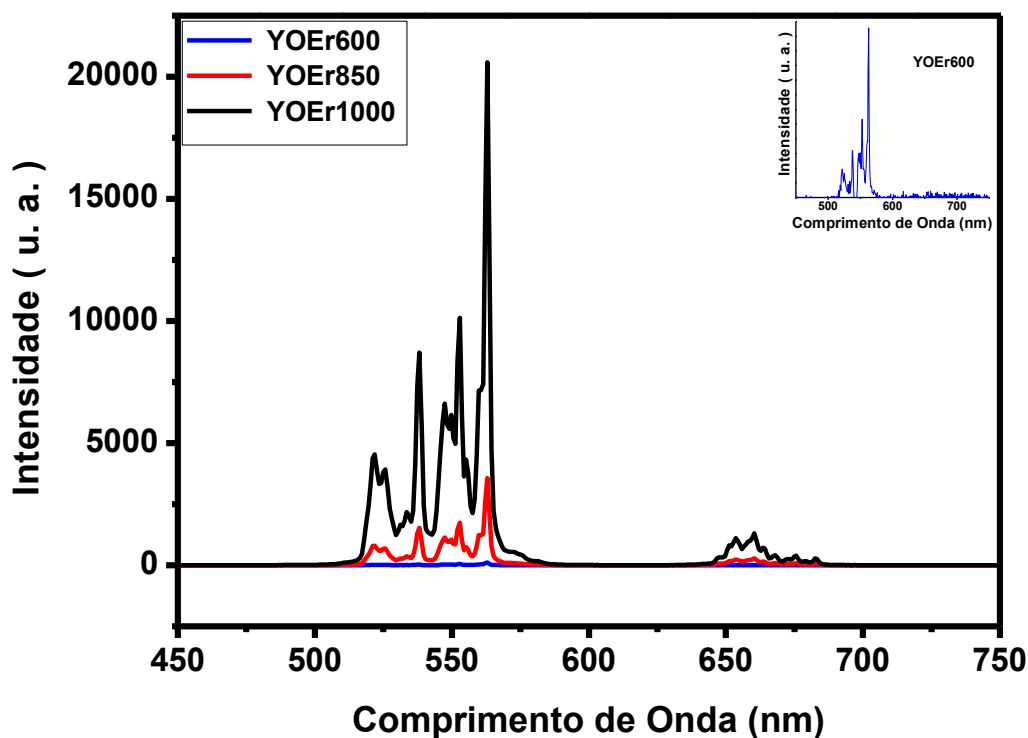
As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as amostras produzidas são mostradas nas figuras 4.4 (a), (b) e (c). Ao realizar uma comparação das imagens com a mesma ampliação, é evidente o aumento do tamanho das partículas com o aumento da temperatura de calcinação das amostras. Com base em um conjunto de imagens de diferentes regiões para cada amostra, o tamanho médio de partículas pode ser estimado em 21, 44 e 86 nm para as amostras calcinadas em 600, 850 e 1000°C, respectivamente.



**Figuras 4.4 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para as amostras de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : Er calcinadas em (a) 600°C, (b) 850°C e (c) 1000°C.**

#### 4.1 Medidas de conversão ascendente de frequências

As medidas de CAF foram realizadas excitando as amostras com um laser de diodo de comprimento de onda de 800 nm, conforme descrito na seção 3.2 dessa tese. Na Figura 4.5, apresentamos os espectros de fluorescência das amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000, obtidos com a potência de saída do laser fixada em 510 mW. Três bandas de emissão de CAF foram observadas, sendo duas na região do verde e uma na do vermelho do espectro eletromagnético. Todas essas emissões são associadas a transições eletrônicas a partir de estados excitados da camada 4f dos íons de érbio para seu estado fundamental. A banda emissão de luz que apresenta picos de intensidade mais alta em 522 nm e 538 nm, está associada à transição  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . A segunda banda de emissão verde, com picos mais intensos centrados em 553 e 563 nm, está relacionada à transição  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Por fim, a emissão de luz na região do vermelho, que apresenta picos, por exemplo, nos comprimentos de onda de 654 e 660 nm, ocorre devido à transição  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Vale a pena salientar que devido ao campo cristalino local na região onde os íons de érbio se inserem na matriz hospedeira cristalina ocorre um desdobramento Stark significativo, dando origem a observação de vários picos de emissão associados às transições identificadas.



**Figura 4.5 - Espectros de fluorescência para as amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000.**

Analisando os espectros de fluorescência, notamos que à medida que se aumenta o tamanho do cristalito, ocorre o aumento da intensidade de fluorescência, o que está de acordo com que foi abordado na referência [146].

Utilizando o mesmo aparato experimental que foi apresentado na Figura 3.1, realizamos também as medidas de intensidade de fluorescência, variando a potência do laser incidente nas amostras. Assim, foi possível estudar o comportamento da emissão de CAF em função da potência do laser.

A partir das medidas realizadas foram obtidos os gráficos apresentados nas Figuras 4.6(a), 4.6(b) e 4.6(c), referentes às amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000, respectivamente. Os resultados apresentados são para as linhas de emissões 522, 553 e 654 nm. Desta forma, foi possível determinar o número de fótons envolvidos no processo e, assim, avaliar o mecanismo físico responsável pela emissão das bandas de conversão ascendente de frequências.

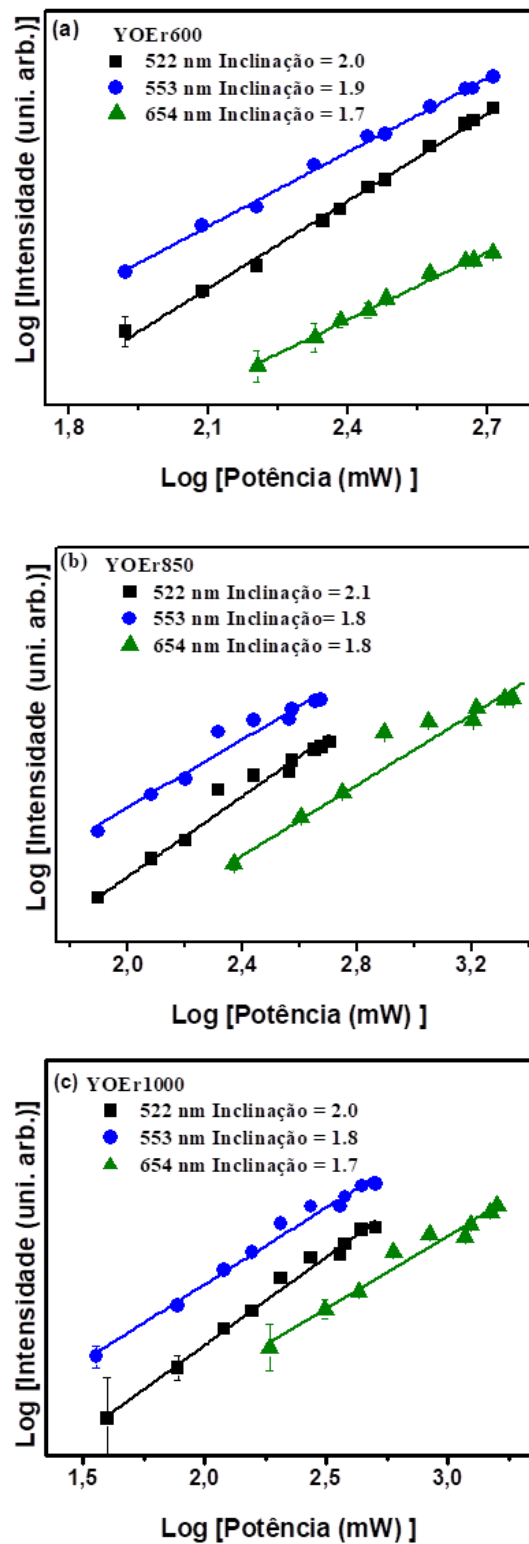


Figura 4.6 - Intensidade de fluorescência em função da potência do laser para as emissões nos comprimentos de onda de 522 nm, 553 nm e 660 nm, as linhas vermelhas representam os ajustes lineares, referente às amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000.

Analisando as Figuras 4.6(a), 4.6(b) e 4.6(c), notamos que a inclinação é aproximadamente 2,0. Usando a Equação 2.4, podemos concluir que o número de fótons  $N$  é de aproximadamente 2 para todas as amostras analisadas. Assim, foi possível concluir que o mecanismo físico principal responsável pela emissão das bandas de conversão ascendente de frequências envolve o processo de absorção de dois fótons.

A Figura 4.7 apresenta o diagrama simplificado com os níveis de energia dos íons de érbio  $\text{Er}^{3+}$  e os possíveis mecanismos de excitação. Através deste diagrama é possível caracterizar de forma mais detalhada e compreender como pode ocorrer o mecanismo físico de absorção de dois fótons, que foi um dos responsáveis pelo processo de conversão ascendente de frequências no experimento realizado. Os possíveis processos demonstrados no diagrama podem ser descritos pelas diversas formas diferentes, que serão abordados a seguir.

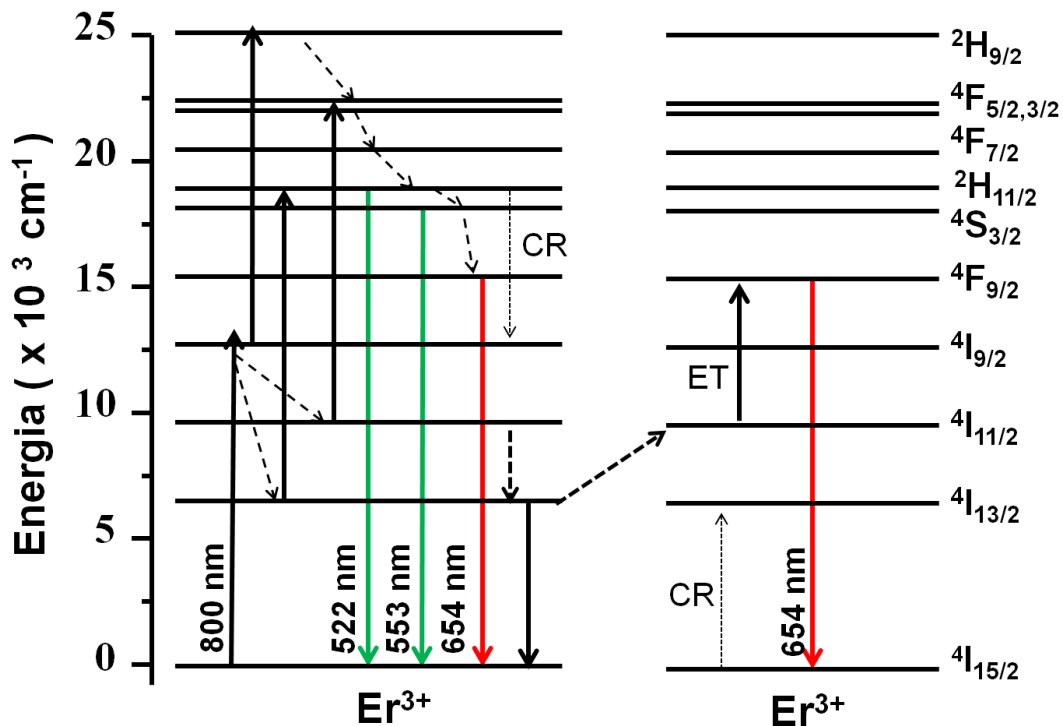
No caso 1, inicialmente o íon de érbio absorve um fóton gerado pela fonte de excitação (laser de 800 nm) e muda do estado fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$  para o estado excitado  $^4\text{I}_{9/2}$ . Logo depois, outro fóton pode ser absorvido pelo íon, ocorrendo à transição do estado excitado  $^4\text{I}_{9/2}$  para um estado mais excitado  $^2\text{H}_{9/2}$ . Em seguida o íon decai sem emitir luz para os níveis  $^4\text{F}_{5/2}$ ,  $^4\text{F}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$ . O íon estando presente nos estados  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$  retorna para o estado fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$  emitindo luz nos comprimentos de onda de 522 nm, 553 nm e 654 nm, respectivamente.

No caso 2, depois de realizar a transição do estado fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$  para o estado excitado  $^4\text{I}_{9/2}$  por meio da absorção de um fóton, o íon também pode decair de forma não radiativa para o estado  $^4\text{I}_{11/2}$  e logo depois absorve outro fóton e muda para os estados  $^4\text{F}_{5/2}$ ,  $^4\text{F}_{3/2}$ . Estando nos estados  $^4\text{F}_{5/2}$ ,  $^4\text{F}_{3/2}$  o íon decai de forma não radiativa para um dos estados emissores  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$ , e depois relaxa para o estado fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$  emitindo fluorescência nos comprimentos de onda 522 nm, 553 nm e 654 nm, respectivamente.

Para finalizar, no caso 3, o íon realiza transição do estado fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$  para o estado excitado  $^4\text{I}_{9/2}$  por meio de absorção de um fóton, depois o íon decai sem emitir luz para o estado  $^4\text{I}_{13/2}$  e em seguida absorve outro fóton da fonte de excitação e muda para o estado  $^2\text{H}_{11/2}$ . A partir daí pode decair sem emitir luz para o estado  $^4\text{S}_{3/2}$  e depois relaxa para o estado fundamental  $^4\text{I}_{15/2}$  emitindo fluorescência.

Além dos processos abordados anteriormente, existe também a possibilidade de ocorrer o processo de conversão ascendente de frequências através dos processos de transferência de energia entre dois íons de érbio e o nível  $^4\text{F}_{9/2}$  pode ser populado por processos de transferência de energia assistido por fônon envolvendo dois íons de  $\text{Er}^{3+}$  [146,147,138]. Neste caso o íon de érbio é excitado no nível  $^4\text{I}_{13/2}$  e depois decai para o estado

fundamental transferindo energia para o nível  $^4I_{11/2}$  do segundo íon, que logo em seguida é promovido para o nível  $^4I_{9/2}$ . Também é provável a ocorrência do processo de relaxação cruzada entres os níveis ( $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ) e ( $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ).

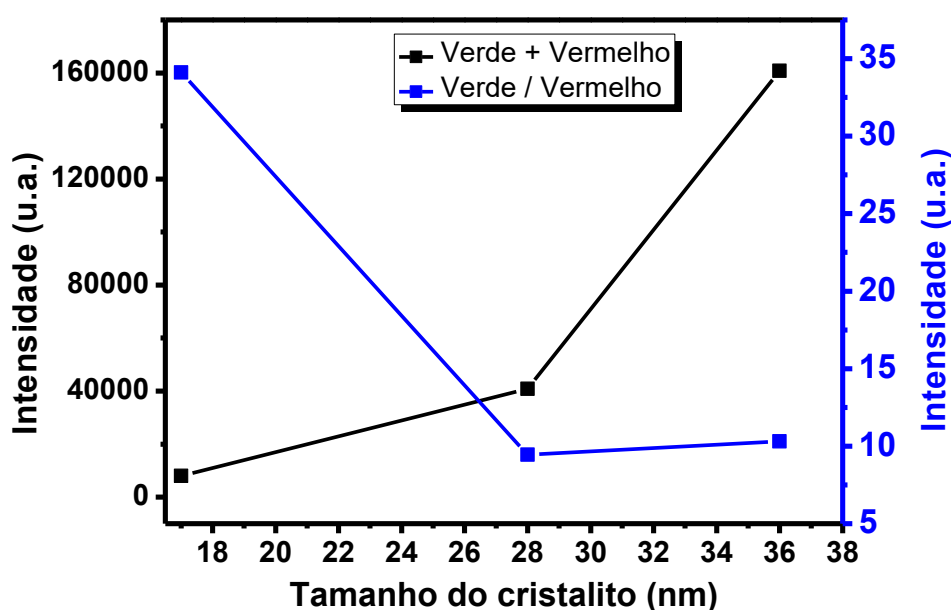


**Figura 4.7 - Representação esquemática do diagrama simplificado dos níveis de energia do érbio  $Er^{3+}$  e os prováveis processos de CAF, quando excitado por um laser de 800 nm.**

É importante ressaltar que poderá ocorrer também emissões na região do azul para os íons de érbio, no entanto as técnicas experimentais que foram utilizadas não evidenciaram tais emissões.

Na figura 4.8 são apresentado às intensidades de emissões integradas (522, 538, 553, 563, 654 e 660 nm) em função do tamanho do cristalito e as razões das áreas das emissões na região do verde (522, 538, 553 e 563 nm) sobre a região do vermelho (654 e 660 nm), medidos em temperatura ambiente. Como pode ser observado, quanto maior é o tamanho do cristalito mais intensa é a emissão de CAF. Por outro lado, a razão entre as emissões verde e vermelho aumenta com a diminuição do tamanho do diâmetro dos cristalitos. Estes resultados

indicam que as taxas de decaimento não radiativo são diferentes entre as amostras com tamanhos médios distintos. Estas variações podem estar associadas a diferentes mecanismos: os efeitos da superfície; a influencia de caminhos extras não radiativos proporcionados por moléculas adsorvidas a superfície das partículas; mecanismos de transferência de energia e de relaxação cruzada, que estão fornecendo contribuições distintas para as amostras de diferentes tamanhos médios [146,147]. Na verdade, o aumento das razões das emissões verde e vermelho com a diminuição do tamanho do cristalito sugere que o mecanismo de população do nível  $^4F_{9/2}$  é o mais eficiente para amostras de maior dimensão. Outra possibilidade é que o processo de redução de população deste nível seja menos provável para partículas maiores. Isto pode ser parcialmente explicado pela esperada redução da taxa de decaimento não radiativo para nanocristais de tamanho maiores. [148,149].



**Figura 4.8 - Intensidades integrada das emissões de CAF (quadrados pretos) em função do tamanho do cristalito e as razões das áreas das emissões da região do verde (522, 538, 553 e 563 nm) sobre o vermelho (654 e 660 nm) (quadrados azuis) em função do tamanho do cristalito, medidos em temperatura ambiente.**



## 4.2 Influência do tamanho dos nanocristais para sensoriamento óptico de temperatura

Para o desenvolvimento das medidas de sensoriamento óptico de temperatura foi utilizado o aparato experimental apresentado na Figura 3.2. Os resultados foram obtidos utilizando o método RIF abordado na (seção 2.4.1). Desta forma foi possível avaliar o comportamento da intensidade de fluorescência com a variação da temperatura para todas as amostras.

As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 apresentam os espectros das bandas de conversão ascendente de frequências para as amostras YOEr1000, YOEr850 e YOEr600, respectivamente. Os espectros foram obtidos excitando as amostras com um laser de diodo de 800 nm com a potência de saída de 379 mW para diferentes temperaturas das amostras.

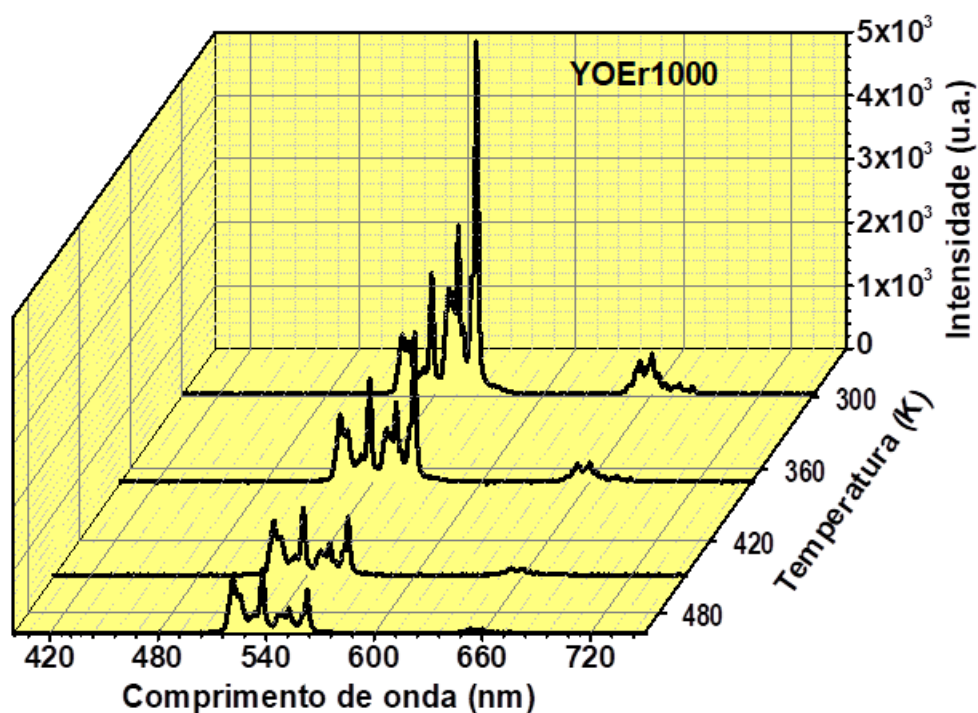


Figura 4.9 - Espectro de fluorescência para diferentes temperaturas da amostra YOEr1000.

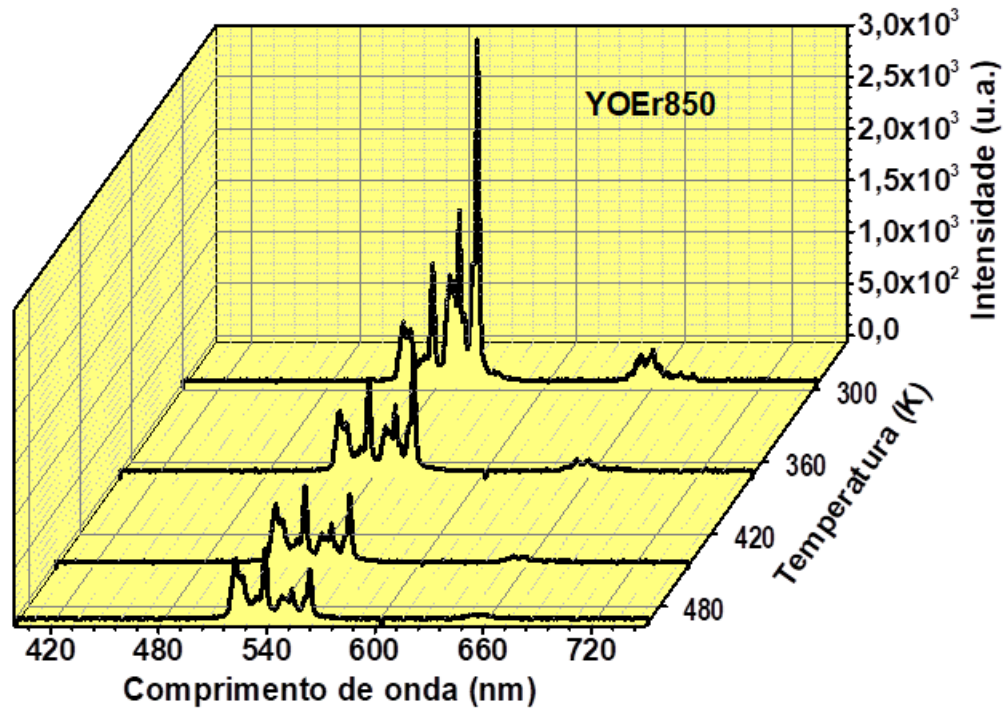


Figura 4.10 - Espectro de fluorescência para diferentes temperaturas da amostra YOEr850.

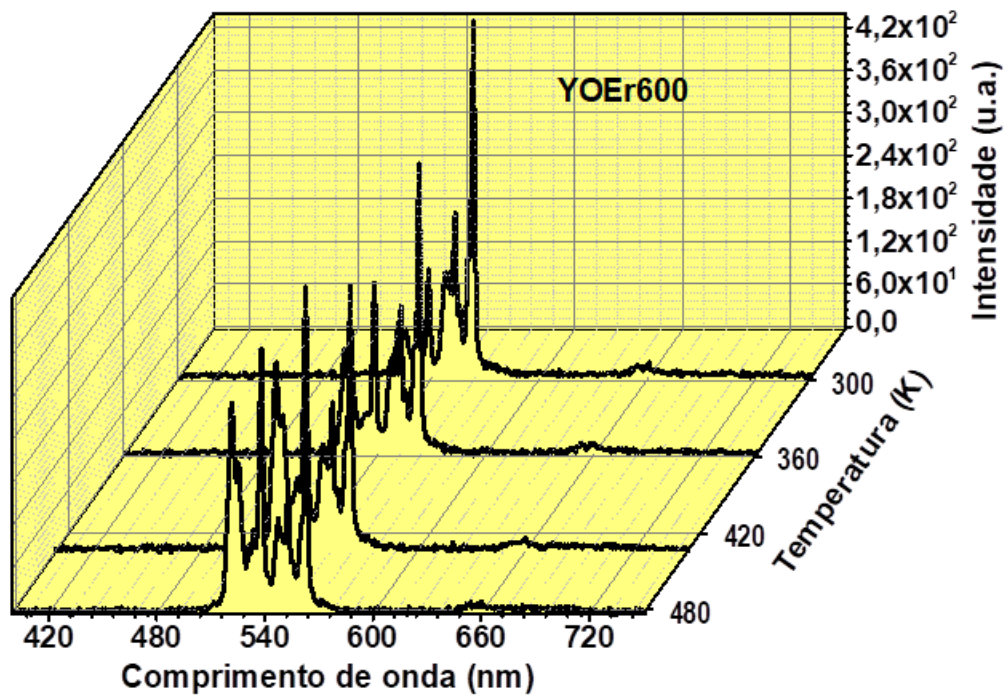
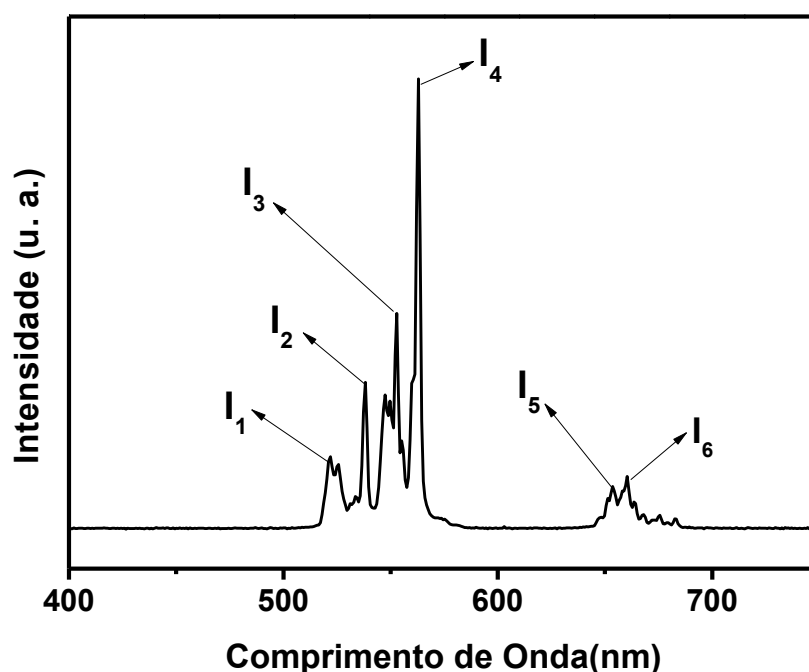


Figura 4.11 - Espectro de fluorescência para diferentes temperaturas da amostra YOEr600.

As bandas de conversão ascendente foram observadas nos comprimentos de onda de 522, 538, 553, 563, 654 e 660 nm, que aparecem devido às transições eletrônicas do íon de  $\text{Er}^{3+}$ ,  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Observamos também que em todas as emissões das amostras que foram estudadas ocorre uma rápida diminuição na intensidade de fluorescência com o aumento da temperatura. Isto indica que todas as amostras que foram investigadas podem ser utilizadas com sucesso como nanotermômetros. Além disso, as modificações espectrais detectadas são significativamente diferentes, comparando as três amostras as investigadas. Isso sugere que a luminescência de nanocristais com diferentes tamanhos de diâmetros deve dar origem a sensores de temperatura com sensibilidades de ligeiramente diferentes.

Para maior simplicidade na aplicação do método RIF e a organização dos resultados, foram atribuídos nomes para linhas espectrais, como está sendo apresentado na Figura 4.12 e na Tabela 4.2.



**Figura 4.12 - Espectro de fluorescência para a amostra de YOEr1000.**

Tabela 4.2- Especificações e nomenclaturas das linhas espectrais

Nome	Linhas espectrais	Níveis
<b>I<sub>1</sub></b> <b>I<sub>2</sub></b>	522 nm 538 nm	$^2\text{H}_{11/2}$
<b>I<sub>3</sub></b> <b>I<sub>4</sub></b>	553 nm 563 nm	$^4\text{S}_{3/2}$
<b>I<sub>5</sub></b> <b>I<sub>6</sub></b>	654 nm 660 nm	$^4\text{F}_{9/2}$

#### 4.2.1 Níveis acoplados e não acoplados termicamente

O desempenho dos nanocristais de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopados com  $\text{Er}^{3+}$  foram avaliados por meio de duas metodologias RIF diferentes: a primeira metodologia utiliza os níveis acoplados termicamente (CL) e a segunda leva em consideração os níveis não acoplados termicamente com uma dependência de crescimento exponencial (UCL-EG) [11]. A seguir serão apresentados os resultados obtidos envolvendo as duas metodologias.

##### 4.2.1.1 Níveis acoplados termicamente

Para o desenvolvimento das medidas de sensoramento de temperatura, as amostras foram submetidas a uma variação de temperatura 295 K a 497 K. Os cálculos das razões de intensidades fluorescência para os níveis acoplados termicamente foram realizados entre as seguintes linhas espectrais:  $\text{I}_1$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{I}_3$ ,  $\text{I}_4$ ,  $\text{I}_5$  e  $\text{I}_6$ , que corresponde aos níveis  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^4\text{F}_{9/2}$ , respectivamente. Foram utilizados os valores máximos de intensidade de fluorescência, obtidos nas diferentes temperaturas em que as amostras foram submetidas. A partir daí foram construídos os gráficos característicos das razões das intensidades de fluorescência ( $\text{I}_1/\text{I}_2$ ,  $\text{I}_1/\text{I}_3$ ,  $\text{I}_1/\text{I}_4$ ,  $\text{I}_2/\text{I}_3$ ,  $\text{I}_3/\text{I}_4$  e  $\text{I}_5/\text{I}_6$ ) em função da temperatura.

Nas Figuras 4.13(a), 4.13(b) e 4.13(c) são apresentadas as curvas características de RIF em função do inverso da temperatura para as amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000, respectivamente, obtidas através dos dados experimentais. Estas curvas são referentes a razão  $I_1/I_3$ . De acordo com a descrição apresentada na seção 2.4.1 dessa tese, a razão da intensidade de luminescência provenientes de dois níveis termicamente acoplados varia com a temperatura da amostra segundo a Eq. 2.5. Podemos simplificar essa análise, e ajustar os pontos experimentais apresentados nos gráficos usando a seguinte expressão [20]:

$$\ln(RIF) = -\frac{\alpha}{T} + \beta, \quad (4.1)$$

sendo que  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros obtidos pelo ajuste das curvas. Comparando as equações 2.5 e 4.1, percebe-se que são expressões equivalentes e obtém-se relações diretas entre os parâmetros de ajuste e as grandezas físicas que regem esse fenômeno.

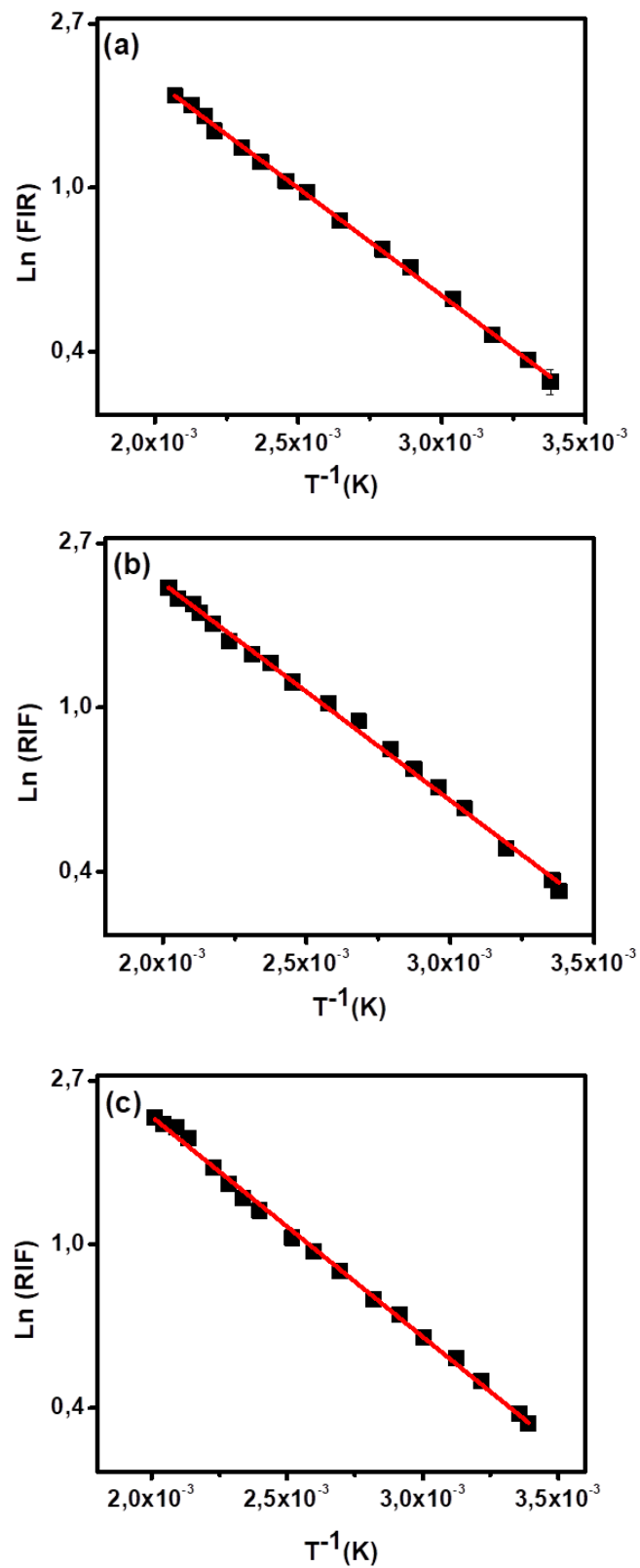


Figura 4.13 - Razão da intensidade de fluorescência ( $I_1/I_3$ ) em função do inverso da temperatura das amostras: (a) YOEr600, (b) YOEr850 e (c) YOEr1000. Os quadrados pretos e linhas vermelhas correspondem aos dados experimentais e o ajuste das curvas,  $\ln(RIF) = -\frac{\alpha}{T} + \beta$ , respectivamente.

Os gráficos apresentados na Figura 4.13 foram colocados em escala mono-log, desta forma, notamos um comportamento linear da RIF com o inverso da temperatura. Observamos que as inclinações das curvas exibidas têm valores diferentes, o que resulta em diferentes valores para as sensibilidades.

Os valores dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  obtidos através do ajuste linear das curvas de RIF em função do inverso da temperatura para as amostras utilizadas estão sendo apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Apresenta os valores de  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $S_{\max}$  para a amostra YOEr600, YOEr850 e YOEr1000.

Amostra	Razão	$\alpha$ (k)	$\beta$	$S_{\max}$ (K <sup>-1</sup> )
YOEr600	I <sub>3</sub> /I <sub>4</sub>	176 ± 6	0,16 ± 0,02	(3,6 ± 0,1) x 10 <sup>-3</sup>
	I <sub>2</sub> /I <sub>4</sub>	1103 ± 9	2,55 ± 0,02	(6,3 ± 0,1) x 10 <sup>-3</sup>
	I <sub>1</sub> /I <sub>4</sub>	1485 ± 12	3,11 ± 0,03	(8,2 ± 0,2) x 10 <sup>-3</sup>
	I <sub>2</sub> /I <sub>3</sub>	928 ± 10	2,71 ± 0,02	(8,8 ± 0,2) x 10 <sup>-3</sup>
	I <sub>1</sub> /I <sub>3</sub>	1309 ± 12	3,27 ± 0,03	(1,09 ± 0,03) x 10 <sup>-2</sup>
	I <sub>1</sub> /I <sub>2</sub>	387 ± 8	0,58 ± 0,02	(2,5 ± 0,007) x 10 <sup>-3</sup>
Amostra	Razão	$\alpha$ (k)	$\beta$	$S_{\max}$ (K <sup>-1</sup> )
YOEr850	I <sub>3</sub> /I <sub>4</sub>	132 ± 4	0,26 ± 0,01	(5,3 ± 0,1) x 10 <sup>-3</sup>
	I <sub>2</sub> /I <sub>4</sub>	1062 ± 13,8	2,51 ± 0,03	(6,3 ± 0,2) x 10 <sup>-3</sup>
	I <sub>1</sub> /I <sub>4</sub>	1449 ± 17,7	3,12 ± 0,04	(8,5 ± 0,3) x 10 <sup>-3</sup>
	I <sub>2</sub> /I <sub>3</sub>	934 ± 13	2,8 ± 0,03	(9,5 ± 0,3) x 10 <sup>-3</sup>
	I <sub>1</sub> /I <sub>3</sub>	1321 ± 16,7	3,4 ± 0,04	(1,23 ± 0,05) x 10 <sup>-2</sup>
	I <sub>1</sub> /I <sub>2</sub>	387 ± 5	0,61 ± 0,01	(2,57 ± 0,04) x 10 <sup>-3</sup>
Amostra	Razão	$\alpha$ (k)	$\beta$	$S_{\max}$ (K <sup>-1</sup> )
YOEr1000	I <sub>3</sub> /I <sub>4</sub>	156 ± 3	0,210 ± 0,009	(4,3 ± 0,1) x 10 <sup>-3</sup>
	I <sub>2</sub> /I <sub>4</sub>	1082 ± 12	2,55 ± 0,03	(6,4 ± 0,2) x 10 <sup>-3</sup>
	I <sub>1</sub> /I <sub>4</sub>	1501 ± 19	3,26 ± 0,05	(9,4 ± 0,5) x 10 <sup>-3</sup>
	I <sub>2</sub> /I <sub>3</sub>	926 ± 9	2,76 ± 0,02	(9,2 ± 0,2) x 10 <sup>-3</sup>
	I <sub>1</sub> /I <sub>3</sub>	1344 ± 16	3,50 ± 0,04	(1,33 ± 0,05) x 10 <sup>-2</sup>
	I <sub>1</sub> /I <sub>2</sub>	419 ± 7	0,70 ± 0,02	(2,6 ± 0,7) x 10 <sup>-3</sup>
	I <sub>5</sub> /I <sub>6</sub>	214 ± 11	0,52 ± 0,03	(4,3 ± 0,2) x 10 <sup>-3</sup>

Substituindo estes parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  apresentados na tabela 4.3 na seguinte expressão:

$$S = \frac{\alpha}{T^2} \exp\left(\beta - \frac{\alpha}{T}\right) \quad (4.2)$$

possível obter o valor da sensibilidade para cada amostra e desta forma avaliar a eficiência do sensor óptico de temperatura. Na Figura 4.14 são apresentadas as curvas de sensibilidades para as amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000 referentes a todas as razões estudadas.

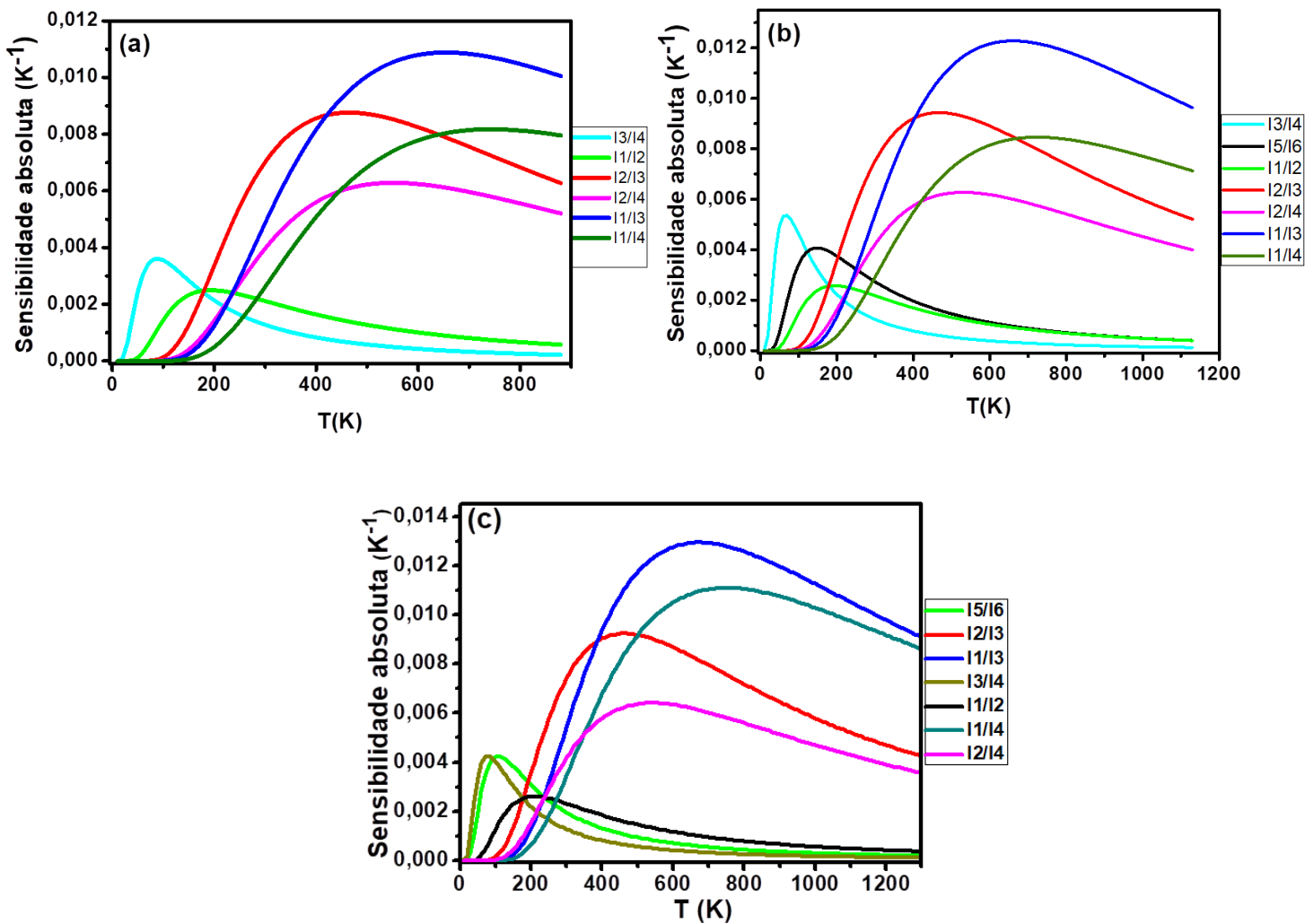
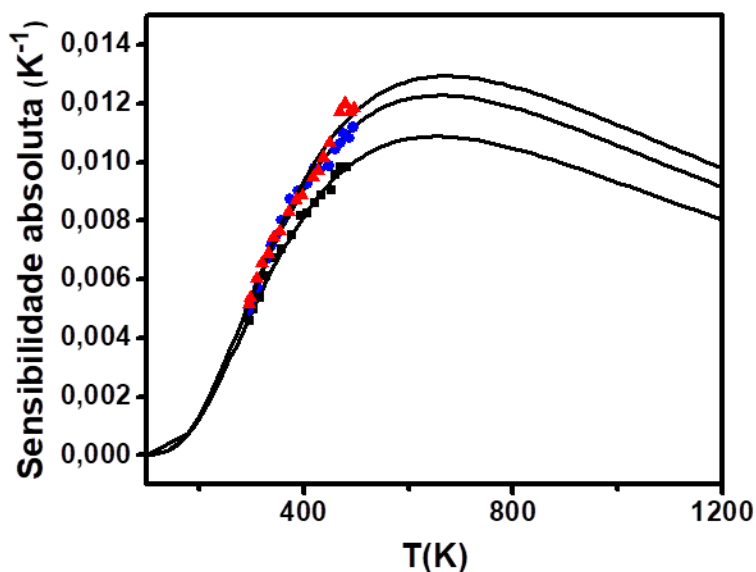


Figura 4.14: curvas de sensibilidades para as amostras, (a) YOEr600, (b) YOEr850 e (c) YOEr1000 referente as razões  $I_1/I_2$ ,  $I_1/I_3$ ,  $I_1/I_4$ ,  $I_2/I_3$ ,  $I_3/I_4$  e  $I_5/I_6$ .





**Figura 4.15 -** Curvas de sensibilidade absoluta experimental e calculada referente à razão  $I_1/I_3$ . Quadrados pretos, círculos azuis e triângulos vermelhos correspondem as amostras YOE600, YOE850 e YOE1000. As curvas contínuas pretas são as curvas de sensibilidade absoluta obtidas pela equação 2.7.

A partir do gráfico apresentado na Figura 4.15, notamos que as curvas de sensibilidade obtidas por meio dos dados experimentais apresentam uma boa concordância com as curvas obtidas através do ajuste teórico.

Analisando Tabela 4.3 e a figura 4.14 (a), (b) e (c), observamos que todas as amostras apresentaram maior valor de sensibilidade para razão de intensidade fluorescência  $I_1/I_3$ , sendo que os valores das sensibilidades máximas para as amostras YOE600, YOE850 e YOE1000 foram de  $(1,09 \pm 0,03) \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ ,  $(1,23 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$  e  $(1,33 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente. Notamos também que a amostra YOE1000 é a que tem o maior valor de sensibilidade em relação às outras amostras estudadas, como pode ser verificado na Figura 4.15. Em comparação com o trabalho desenvolvido por Vetrone e colaboradores [18] que apresentou um nanotermometro com a sensibilidade máxima de  $0,003 \text{ K}^{-1}$ , notamos que os

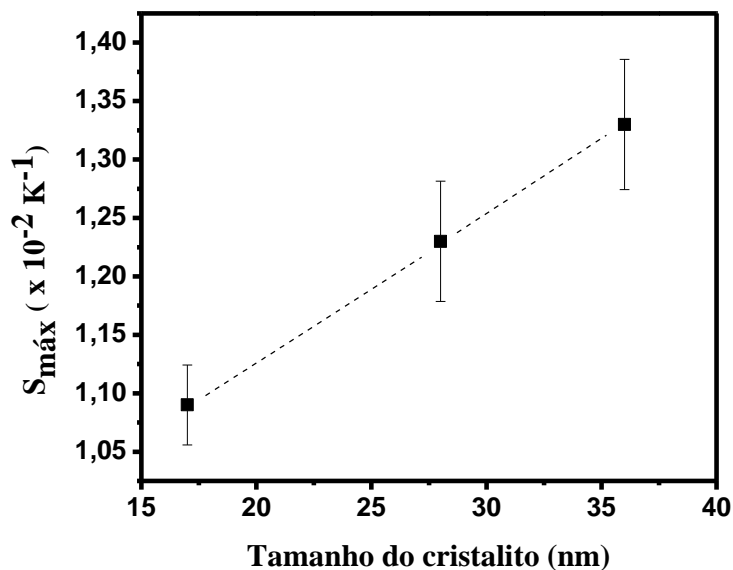
nanotermômetros desenvolvidos em nosso trabalho apresentaram uma eficiência maior, desta forma, podendo ser um candidato promissor para aplicações em sistemas biológicos.

Os sensores desenvolvidos em nosso trabalho apresentaram uma eficiência bastante elevada, só observada até então na literatura pelo trabalho desenvolvido por Joshi e colaboradores [12] que apresentou sensores com valores de sensibilidades semelhantes.

Na Tabela 4.4 mostramos uma comparação entre os maiores valores de sensibilidades e os tamanhos dos cristalitos. É observado também que os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  são ligeiramente diferentes para os diferentes tamanhos dos nanocristais dopados com érbio. Notamos que quanto maior é o tamanho das partículas, maiores são os valores para  $\alpha$  e  $\beta$ . Comportamento semelhante foi relatado e discutido anteriormente no trabalho nanocristais de BaTiO<sub>3</sub> dopados com érbio [20]. De fato, esse resultado demonstra que o modelo empregado para descrever os resultados da RIF pode ser aperfeiçoado para considerar a dependência da temperatura de toda a luminescência das bandas de emissão. Ao fazê-lo, embora a equação 2.5 ainda seja válida para ajustar os dados experimentais, os valores dos parâmetros de ajustes podem ser diferentes da relação original esperada, em particular, a igualdade entre  $\alpha$  e  $\Delta E/k_B$  nem sempre é observada [13, 40, 124, 150-152], e esta diferença pode ser atribuída a vários outros fatores, tais como, efeitos de superfície [20], morfologia das partículas e concentração da dopagem [152]. Para razão  $I_1/I_3$  que apresentou maiores valores de sensibilidade,  $\Delta E/k_B$  apresentou o valor de 1546,26 K, o que é significativamente diferente para os valores obtidos para  $\alpha$ , como mostrado na Tabela 4.4. A partir desta tabela foi construído o gráfico apresentado na Figura 4.16 que mostra o comportamento da sensibilidade em relação ao tamanho do cristalito.

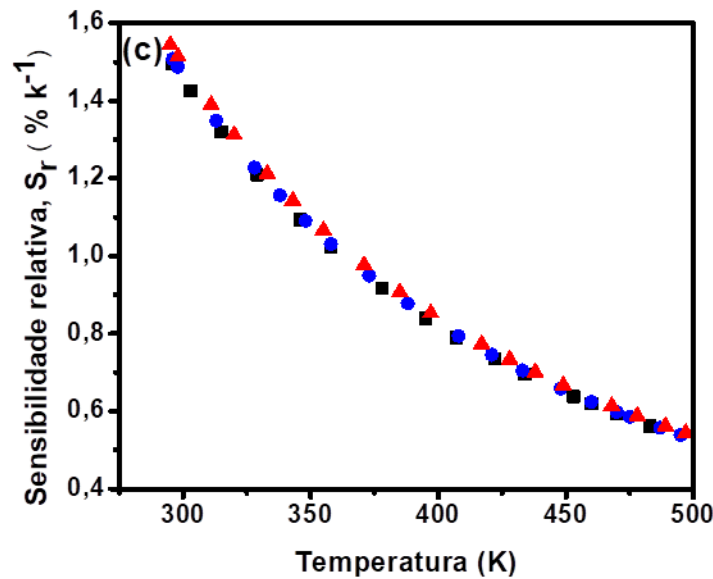
Tabela 4.4 - Comparação entre as sensibilidades máxima  $S_{\max}$  e o tamanho do cristalito para razão  $I_1/I_3$  referente às amostras YOE600, YOE850 e YOE1000.

Amostras	Tamanho do cristalito (nm)	$\alpha$ (K)	$\beta$	$S_{\max}(K^{-1})$
YOEr600	17	$1309 \pm 12$	$3,27 \pm 0,03$	$(1,09 \pm 0,03) \times 10^{-2}$
YOEr850	28	$1321 \pm 16,7$	$3,4 \pm 0,04$	$(1,23 \pm 0,05) \times 10^{-2}$
YOEr1000	36	$1344 \pm 16$	$3,50 \pm 0,04$	$(1,33 \pm 0,05) \times 10^{-2}$



**Figura 4.16 - Relação da sensibilidade máxima absoluta com o tamanho do cristalito para as amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000.**

Observando os resultados apresentados até momento, verificamos que a sensibilidade do sensor óptico de temperatura usando esses cristais é bastante elevada e que essa grandeza depende fortemente do tamanho do cristalito, o que está de acordo com o trabalho desenvolvido por Alencar e colaboradores [20]. Para os nanotermômetros baseados no método RIF entre os níveis termicamente acoplados ( $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$ ), a sensibilidade é maior para nanocristais de maior tamanho, como mostrado na Figura 4.16. Por outro lado, a influência do tamanho dos nanocristais produziu apenas uma pequena modificação nos valores da sensibilidade relativa dentro da faixa de temperatura investigada, como pode ser observado na figura 4.17. Por exemplo, em  $T = 296 \text{ K}$ , as sensibilidades relativas são iguais a  $1,54 \text{ \%K}^{-1}$ ,  $1,51 \text{ \%K}^{-1}$  e  $1,49 \text{ \%K}^{-1}$  para as amostras YOEr1000, YOEr850 e YOEr600, respectivamente. Estes resultados indicam que esta quantidade também é maior para os nanocristais de maiores tamanhos, no entanto, esta diferença não é tão significativa quantos os valores apresentados para as sensibilidades absolutas.

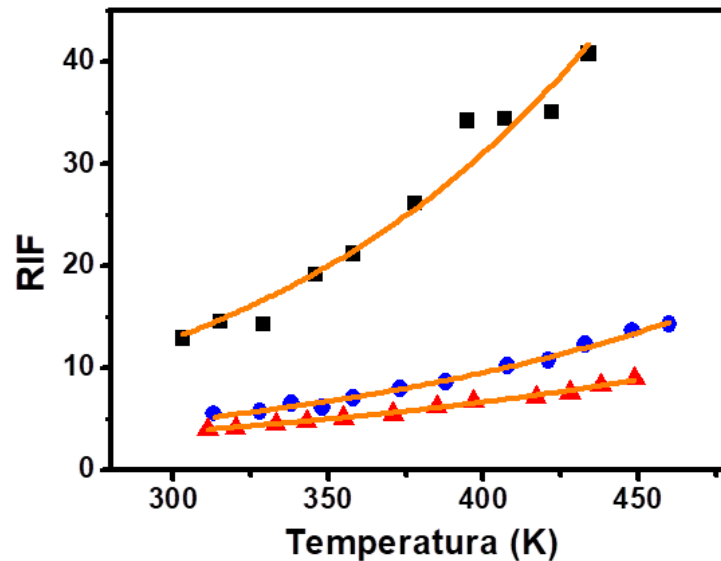


**Figura 4.17 -** Curvas de sensibilidades relativa experimental. Quadrados pretos, círculos azuis e triângulos vermelhos correspondem aos dados das amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000, respectivamente.

#### 4.2.1.2 Níveis não acoplados termicamente

Os cálculos das razões de intensidades fluorescência foram realizados também para os níveis não acoplados termicamente. Desta forma, foram utilizadas as seguintes razões de intensidade fluorescência  $I_1/I_5$ ,  $I_2/I_5$ ,  $I_1/I_6$  e  $I_2/I_6$ , correspondente aos níveis  $^2H_{1/2}$  e  $^4F_{9/2}$ . As diferenças de energias entre todos os pares de linhas utilizadas para avalia o sensor de temperatura são todas superiores a  $2000\text{ cm}^{-1}$ , o que caracteriza como níveis não acoplados termicamente. A partir daí, foi construído o gráfico apresentado na Figura 4.18, que mostra as curvas de RIF em função da temperatura, obtidas através dos dados experimentais para as amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000. É importante ressaltar que estas curvas apresentadas na figura 4.18 foram obtidas para razão  $I_1/I_5$ .

Os dados experimentais apresentados no gráfico da figura 4.18 foram ajustados pela expressão  $RIF = A \exp\left(\frac{T}{C}\right)$ , que foi abordada em detalhes na (seção 2.4.1). Estes dados apresentaram uma boa concordância com a curva de ajuste.



**Figura 4.18 - Curvas da razão da intensidade de fluorescência ( $I_1/I_5$ ) em função da temperatura para as amostras. O quadrados pretos, círculos azuis e triângulos vermelhos correspondem aos dados das amostras YOE600, YOE850 e YOE1000, respectivamente. As linhas em laranja correspondem as curvas de ajuste obtidas pela equação 2.11.**

Seguindo a metodologia apresentada por Lojpur e colaboradores [11], a sensibilidade absoluta cresce com a temperatura e a sensibilidade relativa é constante. Os valores dos parâmetros A e C obtidos por meio dos ajustes das curvas apresentadas na Figura 4.18 estão sendo mostrados na Tabela 4.5. Utilizando os valores destes parâmetros na equação 2.12, foi possível obter as curvas de sensibilidades absoluta apresentadas na Figura 4.19 para os níveis não acoplados termicamente para todas as amostras utilizadas.

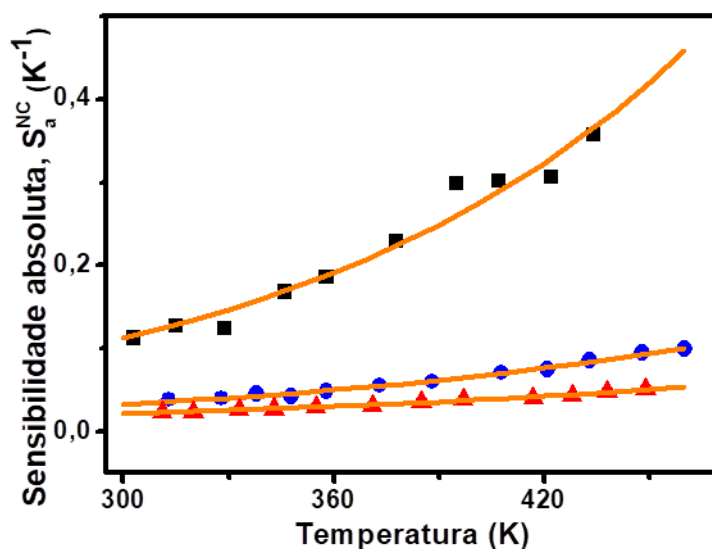


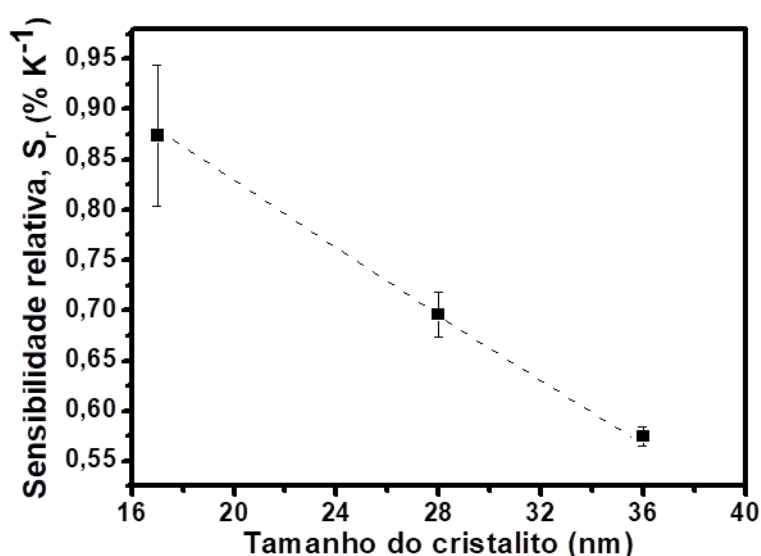
Figura 4.19 – Curvas de sensibilidade absoluta calculada e experimental em função da temperatura referente à razão  $I_1/I_5$  para todas as amostras. Os quadrados pretos, círculos azuis e triângulos vermelhos correspondem aos dados experimentais das amostras YOE600, YOE850 e YOE1000, respectivamente. As linhas em laranja representam os valores calculados utilizando a equação 2.12.

Os valores das sensibilidades relativas ( $S_r$ ), obtidos através da expressão (2.10) para todas as amostras, referentes as razões  $I_1/I_5$ ,  $I_2/I_5$ ,  $I_1/I_6$  e  $I_2/I_6$  utilizadas estão sendo evidenciados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Valores dos parâmetros A e C, e os valores máximos para sensibilidade  $S_r$  referentes as razões  $I_1/I_5$ ,  $I_2/I_5$ ,  $I_1/I_6$  e  $I_2/I_6$ , obtidos para as amostras YOE600, YOE850 e YOE1000.

Amostra	Razão	C (K)	A	$S_r(\%k^{-1})$
YOEr600	$I_1/I_5$	$114,5 \pm 9,2$	$0,9 \pm 0,3$	$0,87 \pm 0,07$
	$I_2/I_5$	$126 \pm 9$	$1,3 \pm 0,3$	$0,79 \pm 0,06$
	$I_1/I_6$	$87 \pm 4$	$0,20 \pm 0,04$	$1,15 \pm 0,06$
Amostra	Razão	C (K)	A	$S_r(\%k^{-1})$
YOEr850	$I_1/I_5$	$143,7 \pm 4,6$	$0,59 \pm 0,05$	$0,70 \pm 0,02$
	$I_2/I_5$	$135 \pm 5$	$0,50 \pm 0,06$	$0,74 \pm 0,03$
	$I_2/I_6$	$105 \pm 4$	$0,23 \pm 0,04$	$0,95 \pm 0,04$
Amostra	Razão	C (K)	A	$S_r(\%k^{-1})$
YOEr1000	$I_1/I_5$	$174,1 \pm 4,3$	$0,67 \pm 0,04$	$0,57 \pm 0,01$
	$I_2/I_5$	$148 \pm 5$	$0,46 \pm 0,05$	$0,67 \pm 0,02$
	$I_2/I_6$	$122 \pm 4$	$0,25 \pm 0,03$	$0,82 \pm 0,02$

Analisando a Tabela 4.5, notamos que o maior valor de sensibilidade relativa foi apresentado pela amostra YOEr600. Realizando uma comparação dos resultados obtidos com o trabalho desenvolvido por Lojpur e colaboradores [11] que apresentou sensores utilizando níveis não acoplados termicamente em baixa temperatura, observamos que os sensores desenvolvidos em nosso trabalho apresentaram maiores valores de sensibilidades. Na Figura 4.20 apresentamos o gráfico que mostra uma comparação entre os valores das sensibilidades relativas e o tamanho do cristalito para as amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000.



**Figura 4.20 – Comparação da variação da sensibilidade relativa com o tamanho do cristalito para as amostras YOEr600, YOEr850 e YOEr1000.**

Obsevando os resultados obtidos para níveis não acoplados termicamente, verificamos que tanto a sensibilidade relativa quanto a sensibilidade absoluta do sensor óptico de temperatura usando cristais de ítria dopado com érbio é bastante elevada e que essa grandeza depende fortemente do tamanho do cristalito. Como pode ser observado na figura 4.20 os valores dessas quantidades são diferentes para os diferentes tamanhos médios das amostras. Surpreendentemente, esse comportamento é exatamente oposto do que é observado usando os níveis acoplados termicamente. Como pode ser observado nas figuras 4.19 e 4.20, os valores das sensibilidades absolutas e relativas que utiliza esta metodologia diminuem com o aumento do tamanho dos nanocristais. Além disso, esse efeito é bem significativo em ambos os casos.

A alteração na sensibilidade do sensor com a variação das dimensões dos cristalitos pode ser compreendida qualitativamente da seguinte forma. Como a emissão vermelha é menos eficiente para os cristalitos de menores dimensões, a relação RIF definida em nosso trabalho apresenta valores maiores nestes casos. O melhoramento da emissão vermelha para os cristalitos maiores deve estar relacionado com o aumento do mecanismo de transferência de energia assistida por fônons, que deve aumentar com a temperatura do ambiente de acordo com a faixa explorada em nosso trabalho. Concomitantemente, a redução dos canais de decaimento não radiativos com o aumento do tamanho dos nanocristais também influencia a eficiência de emissão dos níveis investigados. Assim, a mudança do tamanho dos nanocristais modifica os mecanismos assistidos por fônons que originam as emissões nas regiões do vermelho e do verde dependentes da temperatura de maneira diferente. Portanto, a sensibilidade do sensor é diferente para as amostras de diferentes tamanhos dopadas com érbio. Neste caso em particular, quanto menor for a amostra, maior será a sensibilidade do sensor de temperatura.

É importante ressaltar que a faixa de temperatura de operação desses nanocristais é limitada pela sua temperatura de calcinação. Na verdade, se esses nanocristais forem submetidas a altas temperaturas, sua forma e tamanho poderiam ser modificados e, portanto, suas propriedades de sensores também podem mudar. Outra limitação prática é a taxa de sinal ruído. Como pode ser observado nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 o sinal de luminescência das emissões de conversões ascendentes de frequências de forma geral diminui à medida que a temperatura da amostra foi aumentada. Portanto, o uso desses nanotermômetros para medir ambientes de altas temperaturas será determinada pela qualidade das medidas espectrais. Novamente, essa limitação foi muito importante para o sistema de níveis desacoplados termicamente investigados nesse trabalho, devido ao sinal de baixa intensidade das emissões na região do vermelho.

Vale ressaltar que, independentemente da metodologia empregada, as amostras investigadas apresentaram valores de sensibilidade absoluta bastante elevado em comparação com outros nanotermômetros luminescentes, como pode ser observado na Tabela 4.6. Além disso, também foi observado que usando níveis termicamente desacoplados, a sensibilidade absoluta pode ser amplamente aumentada. Em particular, para os nanocristais com tamanho de 17 nm, a maior sensibilidade absoluta alcançada experimentalmente foi de  $0,35 \text{ K}^{-1}$ , que é



aproximadamente 30 vezes maior que a sensibilidade máxima que poderia ser observada usando os níveis acoplados termicamente investigados neste trabalho e um dos maiores valores relatados até agora na literatura utilizando o método RIF, como pode ser visto na tabela 4.6.

Tabela: 4.6 - Comparação da sensibilidade absoluta relatada na literatura e obtida neste trabalho. Dois tipos de sensibilidade absoluta máxima são abordados: Valores medidos (\*) e valores esperados (\*\*).

Amostras	Metodologia (RIF)	Sensibilidade máxima (x 10 <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )	T <sub>máx.</sub> (K)	Referências
<b>YOEr600</b>	<b>UCL-EG</b>	<b>35*</b>	<b>434*</b>	Neste trabalho
<b>YOEr850</b>	<b>UCL-EG</b>	<b>16.1*</b>	<b>460*</b>	Neste trabalho
$\beta$ -NaLuF <sub>4</sub> :Yb/Er	UCL	10.6*	525*	[153]
<b>YOEr1000</b>	<b>UCL-EG</b>	<b>5.1*</b>	<b>450*</b>	Neste trabalho
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Er/Yb	CL	1.8*	555*	[12]
SrWO <sub>4</sub> :Er-Yb	CL	1.4998**	518**	[154]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Er/Yb	UCL-EG	1.46**	220**	[151]
CaMoO <sub>4</sub> :Yb/Er	CL	1.43**	575**	[155]
<b>YOEr1000</b>	<b>CL</b>	<b>1.2* (1.33**)</b>	<b>478* (672**)</b>	Neste trabalho
YVO <sub>4</sub> :Er/Yb	CL	1.169**	380**	[156]
<b>YOEr850</b>	<b>CL</b>	<b>1.12* (1.23**)</b>	<b>495* (660.5**)</b>	Neste trabalho
<b>YOEr600</b>	<b>CL</b>	<b>0.98* (1.09**)</b>	<b>483* (654.5**)</b>	Neste trabalho
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Er/Yb	CL	0.90**	595**	[11]
BaTiO <sub>3</sub> :Er	CL	0.78**	570**	[20]
LiNbO <sub>3</sub> :Er/Yb	CL	0.75**	453**	[157]
YNbO <sub>4</sub> :Yb/Er	CL	0.73**	473**	[158]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Er/Yb	CL	0.50**	298-573**	[159]
Er-Mo:Yb <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	CL	0.48**	467**	[160]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ho-Yb-Zn	CL	0.30199**	673**	[161]
NaYF <sub>4</sub> :Nd	CL	0.12**	273**	[162]
Er-Mo:Yb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	CL	0.074**	340**	[163]

Também vale a pena comparar as sensibilidades relativas obtidas usando estas diferentes metodologias e amostras com trabalhos abordados na literatura. Isso pode ser visto na Tabela 4.7. O maior valor para a sensibilidade relativa mostrado nesta tabela foi obtido para nanocristais de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-dopados com íons de érbio e itérbio, explorando os níveis acoplados termicamente a temperaturas muito baixas, equivalentes a 150K. De fato, é

esperado, usando a metodologia CL, que podem ser alcançadas sensibilidades relativas muito altas em ambientes com temperaturas muito baixas.

Tabela 4.7 - Comparação da sensibilidade relativa relatada na literatura e a abordado neste trabalho.

Amostras	Metodologia (RIF)	Sensibilidad e Relativa (% K <sup>-1</sup> )	T(K)	Referências
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Yb <sup>3+</sup> ,Er <sup>3+</sup>	CL	5.28	150–300	[11]
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Nd <sup>3+</sup>	CL	1.75	288–323	[121]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Yb <sup>3+</sup> ,Er <sup>3+</sup>	UCL-EG	1.57	75–225	[11]
<b>YOEr1000</b>	<b>CL</b>	<b>1.54</b>	<b>296-500</b>	Neste trabalho
<b>YOEr850</b>	<b>CL</b>	<b>1.51</b>	<b>296-500</b>	Neste trabalho
<b>YOEr600</b>	<b>CL</b>	<b>1.49</b>	<b>296-500</b>	Neste trabalho
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Yb <sup>3+</sup> ,Er <sup>3+</sup>	CL	1.32	150–300	[11]
Er,Yb:NaYF <sub>4</sub>	CL	1.0	299–336	[18]
Er,Yb:GdVO <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>	CL	0.94	297–343	[164]
<b>YOEr600</b>	<b>UCL-EG</b>	<b>0.87</b>	<b>303-434</b>	Neste trabalho
<b>YOEr850</b>	<b>UCL-EG</b>	<b>0.70</b>	<b>313-460</b>	Neste trabalho
<b>YOEr1000</b>	<b>UCL-EG</b>	<b>0.57</b>	<b>311-450</b>	Neste trabalho
LiYbP <sub>4</sub> O <sub>12</sub> :0.1%Er	CL	0.5	273–323	[165]

Em nosso trabalho foram obtidos experimentalmente valores de sensibilidades relativas superiores a 1,0 % K<sup>-1</sup> em temperatura ambiente, usando a metodologia CL. Por extrapolação, espera-se que esta sensibilidade relativa possa ser aumentada para 6,0% K<sup>-1</sup> para YOEr1000 (CL), a 150K, o que sugere que os sistemas investigados neste trabalho apresentam ainda um grande potencial para ser explorado visando medições de temperaturas em ambientes de baixa temperatura.

Infelizmente, não foi possível ser desenvolvido, até o momento, um modelo matemático preciso que inclua todos os possíveis caminhos de excitação, levando em consideração sua dependência da temperatura, para prever o comportamento dos par níveis desacoplados termicamente. O grande número de níveis envolvidos e os valores desconhecidos de vários parâmetros não permitiram o cálculo de uma equação simplificada que poderia ser efetivamente aplicada a esse problema. Isso pode ser uma desvantagem no uso desse sistema como um sensor de temperatura prático. No entanto, sob um ponto de vista

puramente pragmático, a função de crescimento exponencial empírico é uma excelente aproximação para a resposta do sistema observada dentro da faixa de temperatura investigada.

### **4.3 - RIF multiespectral: otimização da sensibilidade absoluta em uma faixa de larga de temperatura**

Muitos estudos vêm dando prioridade ao desenvolvimento de materiais ou a novas estratégias mais eficientes para a nanotermometria. Por exemplo, uma significativa melhoria na sensibilidade pode ser obtida simplesmente explorando dois específicos subníveis Stark, em vez de usar as emissões globais de todas as bandas [12,162,166,167]. No entanto, muito poucos esforços foram relatados na literatura sobre a proposta de uma metodologia que proporcionaria um sensor de temperatura baseado em luminescência com uma ampla faixa de temperatura em que a sensibilidade do dispositivo seja alta [168,169]. Em particular, Suo et al. deram uma grande contribuição para este objetivo, demonstrando que é possível usar esse tipo de técnica dentro de uma ampla gama de temperaturas, explorando dois pares de subníveis Stark [168]. Usando essa estratégia, o intervalo de temperatura explorado foi bastante extenso, mas a sensibilidade alcançada não foi muita alta. No entanto, a ideia de utilizar dois conjuntos de pares de emissões é muito promissora e deve ser explorada e estendida para outros materiais e para os diferentes níveis Stark dos íons terras raras.

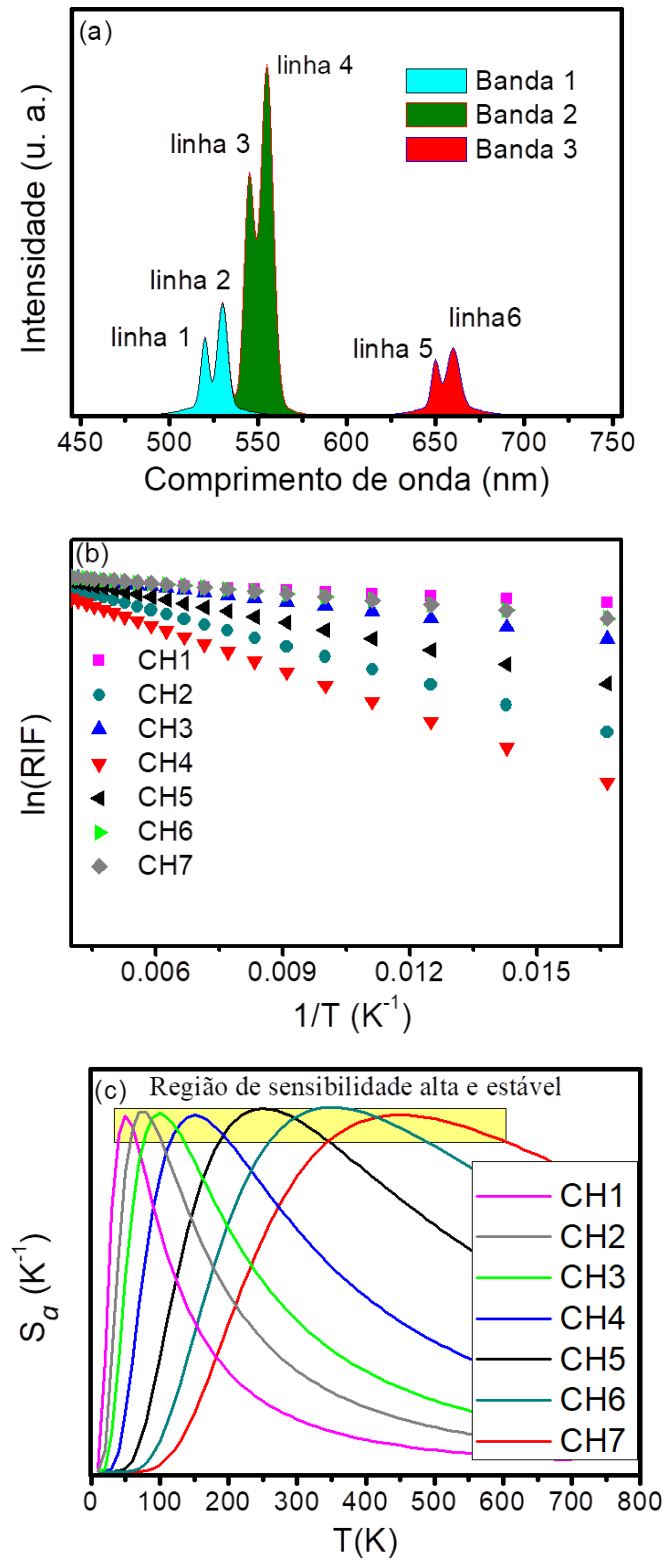
Nesta seção, propomos o uso de luminescência em múltiplos comprimento de onda provenientes de nanofósforos para produzir nanotermômetros com sensibilidade alta e estável em uma ampla gama de temperatura. A principal ideia é explorar as múltiplas emissões devido as transições dos subníveis Stark dos nanocristais dopados com íons terras raras e seus diferentes comportamentos devido a temperatura do ambiente.

#### **4.3.1 Estratégia proposta**

Vamos supor um meio que apresente três bandas luminescentes quando excitado corretamente. Considerando que cada banda de emissão está relacionada com as transições de três bandas do estado excitado para o estado fundamental de um íon terra rara e que é possível identificar uma divisão interna da emissão devido aos subníveis Stark. Na figura 4.21 (a) está sendo apresentado um gráfico que exibe a emissão desse sistema hipotético. Nesta ilustração, identificamos seis linhas de emissão, duas por banda, que estão associadas a diferentes

subníveis Stark da banda correspondente. Supomos também que as bandas 1 e 2 sejam acopladas termicamente, bem como, cada par de subnível Stark. Devido a estas considerações, a luminescência deste sistema varia com a temperatura do ambiente.

Em princípio, é possível utilizar a emissão de luz associada a qualquer par de níveis de estados excitados acoplados termicamente para medir a temperatura usando o método RIF. Para este sistema idealizado, identificamos pelo menos sete combinações de pares de linhas de emissão que atendem a este requisito, além da emissão total das bandas 1 e 2. Em nossa abordagem, cada um desses pares será identificado como um canal de medição de temperatura. O gap de energia associado a cada par de níveis foi escolhido para ser distinto, portanto, o comportamento da RIF será diferente para todos os canais, bem como suas sensibilidades absolutas alcançarão valores máximos para diferentes valores de temperaturas. Isto está resumido na Tabela 4.8. A resposta hipotética de RIF dada por cada canal, bem como suas respectivas sensibilidades absolutas, são apresentadas nas figuras 4.21 (b) e (c), respectivamente. Como pode ser observado, quanto maior a separação de energia entre os níveis acoplados termicamente, maior será o valor da temperatura máxima. Foi escolhido que o índice de um canal está relacionado ao gap de energia entre o par correspondente. Quanto maior for o índice, maior será a diferença de energia entre o par de níveis.



**Figura 4.21 - (a) Espectro de emissão do sistema hipotético. (b) Curvas de RIF considerando sete combinações de pares de subníveis Stark acoplados termicamente, cada um com uma diferente energia de separação. c) Sensibilidade absoluta calculada para os sete canais hipotéticos.**

Se apenas dois canais fossem utilizados para medir a temperatura como proposto no trabalho desenvolvido por Suo et al. [168], por exemplo, canais 3 e 6, um sensor de temperatura com ampla região de operação pode ser obtido, mas a sua sensibilidade apresentaria uma variação grande valores. Por outro lado, se um maior número de canais fosse explorado, seria possível projetar um sensor de temperatura baseado na RIF com uma sensibilidade absoluta que apresentasse flutuações muito pequenas e valores ainda maiores, como está sendo destacado pelo retângulo na figura 4.21 (c). Em resumo para empregar esta metodologia é necessário: 1) caracterizar as respostas da RIF atribuídas aos diferentes pares de níveis acoplados termicamente; 2) identificar as combinações dos melhores canais visando alta sensibilidade e ampla operação de temperatura.

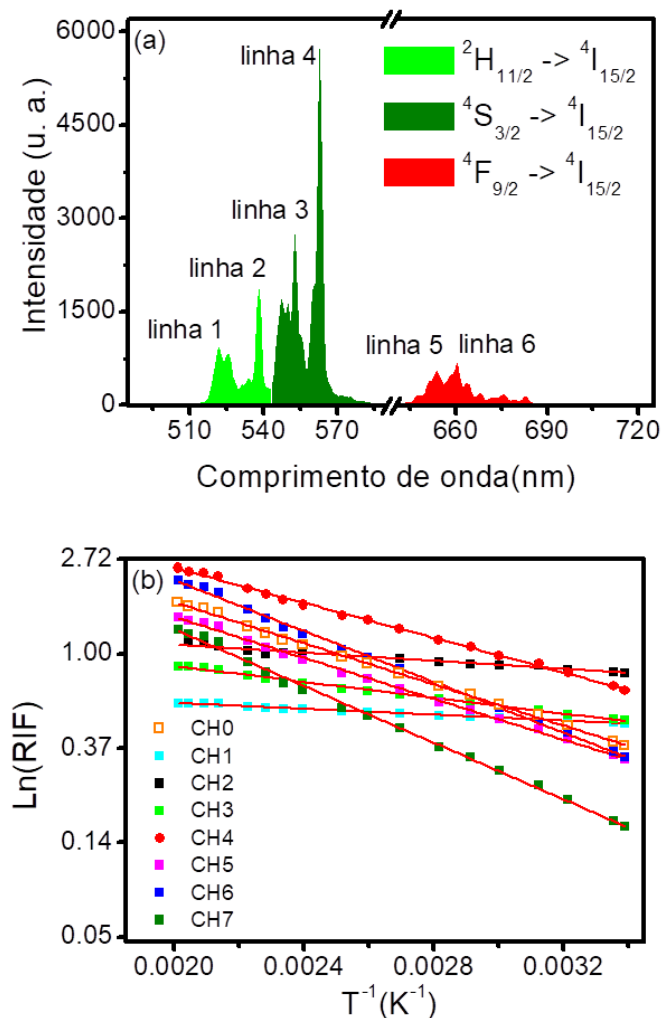
Tabela 4.8: Resumo identificando cada canal RIF com a correspondente banda, linhas e razão de intensidade do sistema hipotético.

Canal	Bandas de níveis	Linhas	RIF
1	3	5 e 6	$I_5/I_6$
2	2	3 e 4	$I_3/I_4$
3	1	1 e 2	$I_1/I_2$
4	1 e 2	2 e 3	$I_2/I_3$
5	1 e 2	2 e 4	$I_2/I_4$
6	1 e 2	1 e 3	$I_1/I_3$
7	1 e 2	1 e 4	$I_1/I_4$

É importante ressaltar que, nessa metodologia, o número de canais disponíveis, a RIF e a sensibilidade absoluta dependem fortemente das propriedades físicas e químicas da matriz hospedeira e dos íons terras raras. Por exemplo, tamanho [20,151], a forma [170] e a fase cristalina [171] são apenas alguns exemplos de variáveis que podem modificar significativamente o desempenho do sensor de temperatura. No entanto, uma escolha adequada dos nanofósforos e dos canais RIF com base em subníveis Stark aumentaria o intervalo de operação de temperatura e a estabilidade da curva de sensibilidade do nanosensor de múltiplos comprimento de onda desenvolvido.

### 4.3.2 Sistema Experimental

A figura 4.22 apresenta a luminescência dos nanocristais YOEr1000, medidos a temperatura de 296 K, bem como as diferentes curvas RIF para os canais investigados. Três típicas bandas de emissões associadas as transições dos estados excitados  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  and  $^4F_{9/2}$  para o estado fundamental  $^4I_{15/2}$  do íon de érbio são observadas. Conforme destacada nesta figura, dois picos de emissão foram selecionados para cada banda e a emissão relativa de pares de linhas dependentes da temperatura foi associado a um canal RIF do sensor. O comportamento geral das bandas 1 e 2, que são acopladas termicamente, também foi associado a outro canal.



**Figura 4.22 - (a) Espectro de emissão para a amostra YOEr1000. (b) Curvas de RIF para os setes canais associados aos subníveis Stark acoplados termicamente (CH1-7) e a curva obtida considerando a completa emissão dos níveis  $^2H_{11/2}$  and  $^4S_{3/2}$  (CH0).**

Na tabela 4.9 são apresentados os comprimentos de onda de emissão analisados, bem como as respectivas bandas, as razões de intensidades de luminescência e os nomes dos canais.

Tabela 4.9: Resumo identificando cada canal de RIF com a sua correspondente banda, linhas, comprimento de onda de emissão e a razão de intensidade fluorescência.

Canal	Bandas dos níveis	Linhas	Comprimento de onda de emissão (nm)	RIF
<b>0</b>	$^2H_{11/2}$ and $^4S_{3/2}$	Bandas inteiras	530 e 555	$A_1/A_2$
<b>1</b>	$^4S_{3/2}$	3 e 4	553 e 563	$I_3/I_4$
<b>2</b>	$^4F_{9/2}$	5 e 6	654 e 660	$I_5/I_6$
<b>3</b>	$^2H_{11/2}$	1 e 2	522 e 538	$I_1/I_2$
<b>4</b>	$^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$	2 e 3	538 e 553	$I_2/I_3$
<b>5</b>	$^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$	2 e 4	538 e 563	$I_2/I_4$
<b>6</b>	$^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$	1 e 3	522 e 553	$I_1/I_3$
<b>7</b>	$^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$	1 e 4	522 e 563	$I_1/I_4$

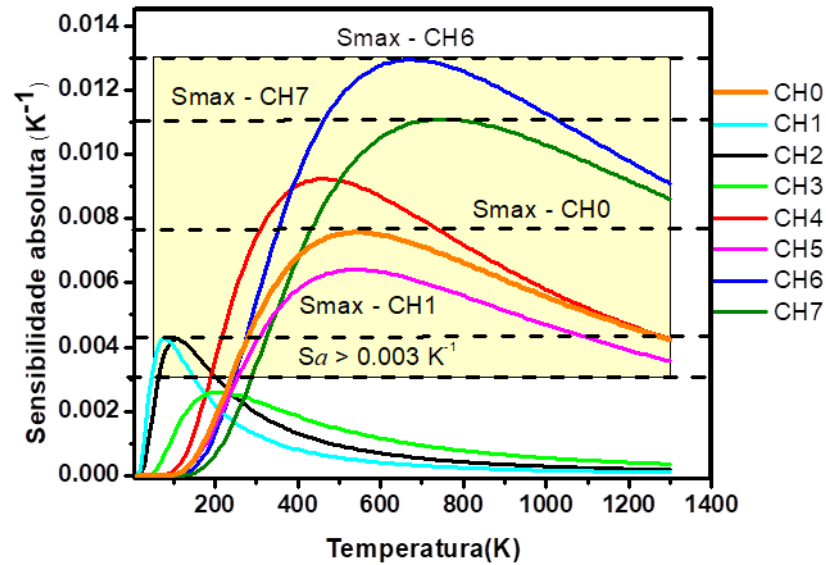
Como esperado, diferentes linhas de emissão apresentam diferentes gaps de energia, bem como as inclinações das curvas de RIF, indicando que as curvas de sensibilidades não são iguais entres os canais. Usando a equação 4.1, foram obtidos os parâmetros de RIF para todos canais investigados. Um resumo destes resultados é apresentado na tabela 4.10. Como pode ser observado, quanto maior é o valor de  $\alpha$ , maior é a inclinação da curva RIF em escala logarítmica. A curva CH0, associada a resposta geral da banda, apresenta uma inclinação moderada e valores absolutos de RIF, que indicam que CH4 e CH6 apresentaram sensibilidades absolutas superiores a CH0 ao longo de todo intervalo de operação de temperatura. Por outro lado, o desempenho dos outros canais em comparação com o CH0 deve ser analisado cuidadosamente.



Tabela 4.10 : Parâmetros de RIF para os canais investigados para YOEr1000.

Canais	$\alpha$ (K)	$\beta$	$T_{\max}$ (K)	$S_{\max}(\times 10^{-4} \text{ K}^{-1})$
0	1087 $\pm$ 11	2,72 $\pm$ 0,03	543,5	76 $\pm$ 2
1	156 $\pm$ 3	0,210 $\pm$ 0,009	78	43 $\pm$ 1
2	214 $\pm$ 11	0,52 $\pm$ 0,03	107	43 $\pm$ 3
3	419 $\pm$ 7	0,70 $\pm$ 0,02	209,5	26 $\pm$ 7
4	926 $\pm$ 9	2,76 $\pm$ 0,02	463	92 $\pm$ 2
5	1082 $\pm$ 12	2,55 $\pm$ 0,03	541	64 $\pm$ 2
6	1344 $\pm$ 16	3,50 $\pm$ 0,04	672	133 $\pm$ 6
7	1501 $\pm$ 19	3,26 $\pm$ 0,05	750,5	94 $\pm$ 5

Utilizando os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 4.10 na equação 4.2, foram calculados os valores das sensibilidades absolutas para todos os canais, para temperaturas abaixo da temperatura de calcinação da amostra, igual a 1273 K. Na figura 4.23 é apresentado o comportamento da sensibilidade absoluta calculada para todos os canais. Deve-se enfatizar que a sensibilidade de cada canal possui um comportamento característico, com valores muito distintos de temperatura máxima e sensibilidade máxima. Como esperado os canais associados a gaps de energia pequenos apresentam um melhor desempenho a baixas temperaturas (< 200 K). Por outro lado, os canais com gaps de energia maiores apresentam sensibilidades melhoradas para temperaturas acima de 300 K. Outra característica importante é que os canais 4, 6 e 7 possuem os maiores valores de sensibilidades, mesmo maiores que o canal 0, que está associado a proposta RIF original.



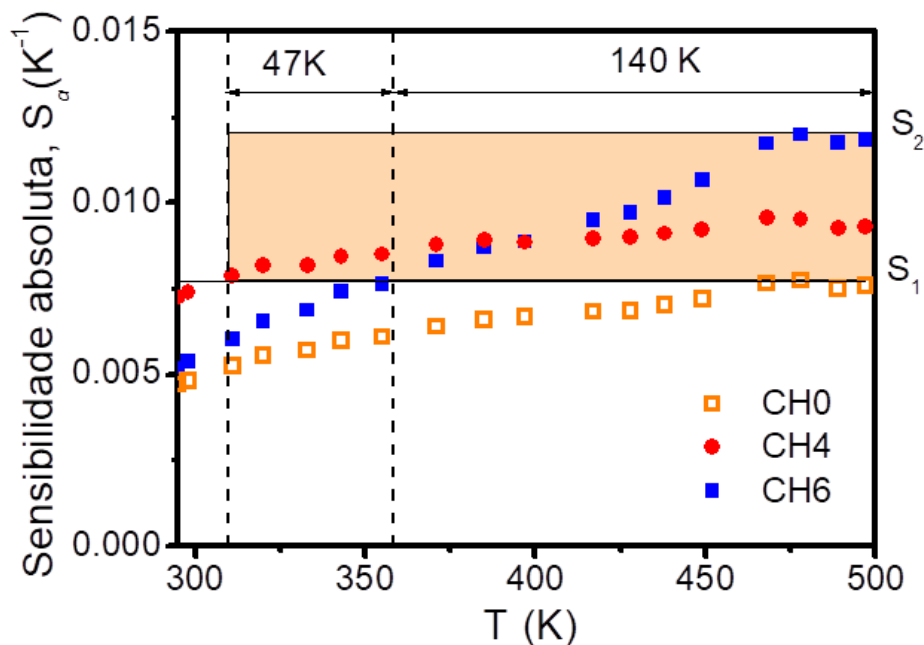
**Figura 4.23 - Sensibilidade absoluta calculada para todos os canais RIF da amostra YOEr1000.**

A partir desta imagem completa, é possível implementar sensores com características otimizadas diferentes, escolhendo uma combinação adequada de canais para esse fim. Por exemplo, combinando CH1, CH2, CH4 e CH6, um sensor com sensibilidade sempre superior a  $0,003 \text{ K}^{-1}$  poderia ser utilizado, operando na faixa de temperatura entre 100 e 1273 K. Esta região está destacada na Figura 4.23. Em comparação com resultado do escopo mais amplo relatado até agora [168], esta metodologia, usando nanocristais de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopados com érbio, proporcionaria sensores com maior sensibilidade absoluta dentro de um escopo três vezes maior. Se for desejada uma baixa variação de sensibilidade, diferentes escolhas de canais poderiam ser exploradas. Definimos a variação relativa de sensibilidade como  $\Delta S_{\%} = 100 * (S_2 - S_1) / S_2$ , onde  $S_2$  e  $S_1$  são os valores máximos e mínimos da sensibilidade dentro do intervalo de operação do sensor de temperatura. Para medidas de baixa temperatura, uma combinação CH1, CH2 e CH4 produz um sensor com sensibilidade variando entre  $S_1 = 0,003 \text{ K}^{-1}$  e  $S_2 = 0,0042 \text{ K}^{-1}$  que representa uma variação de  $\Delta S_{\%} < 30\%$  em uma faixa de 200 K de largura. Por outro lado, também pode ser projetado um sensor com variação de sensibilidade relativa menor que 7%, com faixa de operação entre 60 a 140 K.

Para temperaturas mais elevadas, o CH6 sozinho apresenta sensibilidade superior a  $0,009 \text{ K}^{-1}$  entre 410 e 1273 K. Isto representa um escopo muito amplo que exhibe  $\Delta S_{\%} < 30\%$ . No entanto, se for necessário um intervalo de operação maior, outros canais podem ser incluídos, ocasionando um aumento da variação relativa de sensibilidade. Por exemplo,

escolhendo o CH4 e CH6 na região de 310 à 1273 K, um sensor com sensibilidade máxima igual a  $0,0133 \text{ K}^{-1}$  e uma variação de sensibilidade menor que 43% pode ser projetado. Alternativamente, uma variação de sensibilidade menor que 30% pode ser alcançada através da mistura dos canais 4 e 7, o que apresenta uma sensibilidade máxima  $0,011 \text{ K}^{-1}$  na mesma faixa de operação.

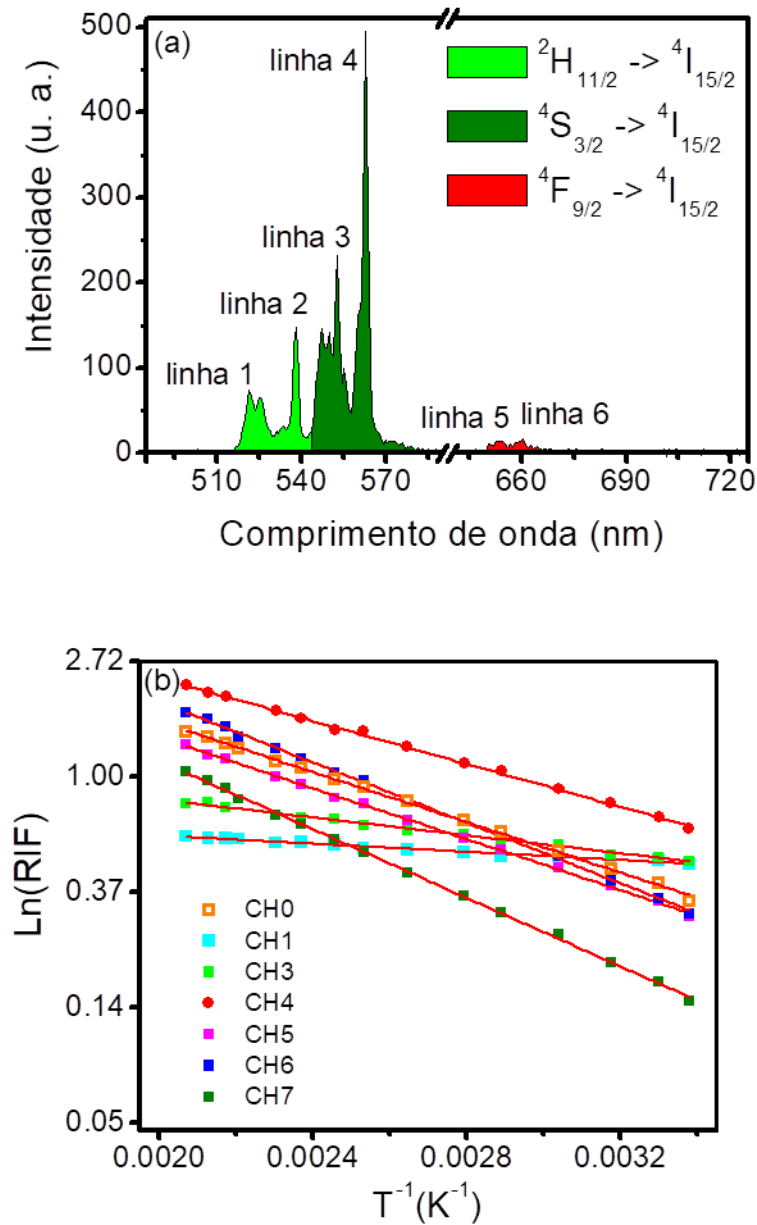
A figura 4.24 apresenta as sensibilidades absolutas experimentais dos canais CH4 e CH6 e CH0 dentro do intervalo de temperatura entre 295 a 497 K, empregado neste trabalho. Vamos utilizar a sensibilidade máxima de CH0,  $77 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , como parâmetro limite de sensibilidade inferior, e buscar a configuração que permita a maior sensibilidade com mais ampla faixa de temperatura. Como pode ser observado, usando apenas o canal 6, o sensor de temperatura funciona com uma variação de sensibilidade menor que 36% dentro de um intervalo de 142 K. Por outro lado, o CH4 sozinho exibe um comportamento de sensibilidade relativamente estável ( $\Delta S\% < 20\%$ ), mas apresenta valores de sensibilidades inferiores para temperatura acima de 355 K em comparação com o CH6.



**Figura 4.24 - Curvas de sensibilidades absoluta experimental dos canais CH0, CH4 e CH6 para a amostra YOEr1000.**

Usando a abordagem multicanal, o desempenho do sensor de temperatura pode ser melhorado. Combinando as respostas de CH4 e CH6, a sensibilidade absoluta do sensor foi maximizada através de toda faixa de temperatura investigada. O dispositivo funcionaria usando o CH4 na faixa de temperatura de 310 a 395 K e explorando o CH6 na faixa de temperatura de 395 a 495 K. Além disso, neste caso a mesma variação de sensibilidade de CH6 foi alcançada, mas o intervalo de temperatura de operação foi aumentado de 47 K, o que significa um aumento de 34% de ampliação da faixa de operação, mantendo a variação da sensibilidade menor que 36%, mas com valores absolutos mais altos em comparação com a abordagem convencional, que explora as bandas de emissão.

O mesmo procedimento foi realizado para amostra YOEr600. Na figura 4.25, são apresentados o espectro de luminescência medido em 296 K e as curvas de RIF para todos os canais. As mesmas linhas foram associadas aos canais RIF, seguindo a mesma nomenclatura utilizadas com os nanocristais YOEr1000 (tabela 4.9). É observado que o sinal da luminescência para a amostra YOEr600 foi menos intenso que a amostra YOEr1000. Devido ao baixo nível de sinal da emissão na região do vermelho, a análise da RIF relacionada ao canal 2 não foi possível ser realizada para a amostra com cristalitos menores. Por outro lado, todos os outros canais para a amostra YOEr600 exibiram comportamento da RIF similar ao apresentado pela amostra YOEr1000.



**Figura 4.25 - (a) Espectro de emissão da amostra YOEr600. (b) Curvas de RIF dos seis canais associados aos subníveis Stark acoplados termicamente e calculados considerando as emissões completas dos níveis  $^2H_{11/2}$  and  $^4S_{3/2}$  (CH0). O canal 2 não foi possível ser investigado devido ao seu baixo nível de sinal.**

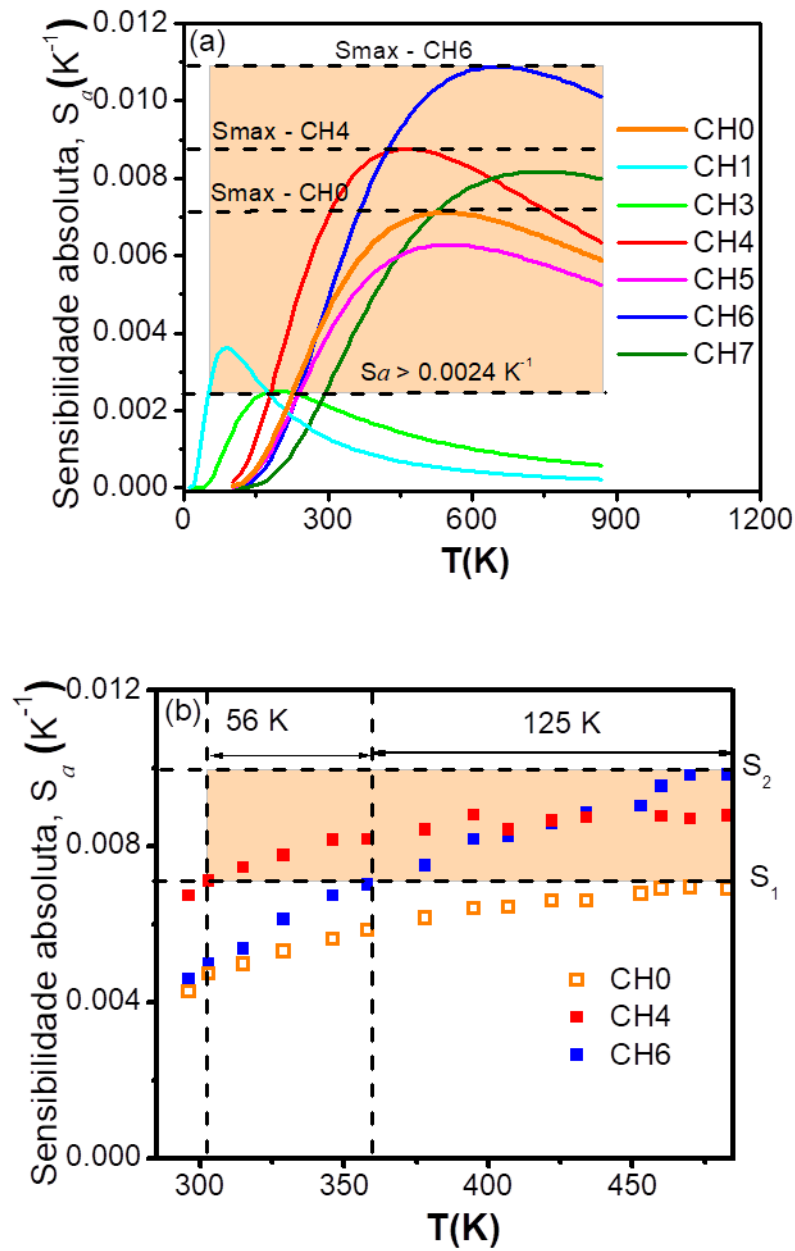
No entanto, os parâmetros dos sensores para os nanocristais YOEr600 são significativamente distintos dos observados no sistema anterior, conforme apresentados na Tabela 4.11. Isso implica que a sensibilidade absoluta, bem como a sua variação e a faixa de operação otimizada podem ser diferentes entre amostras com tamanhos distintos. As curvas das sensibilidades absolutas experimentais e calculadas são apresentadas na figura 4.26. Neste

caso, os cálculos foram realizados para temperaturas abaixo de 873 K, pois esta foi a temperatura de calcinação da amostra YOEr600. Enquanto os dados experimentais para CH0 CH4 e CH6 foram obtidos para valores de temperatura entre 295 e 495 K.

Tabela 4.11. Parâmetros RIF para os canais investigados da YOEr600.

Canal	$\alpha$ (K)	$\beta$	$T_{\max}$ (K)	$S_{\max}$ ( $\times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ )
<b>0</b>	1089 $\pm$ 10	2,67 $\pm$ 0,27	544,5	71 $\pm$ 1
<b>1</b>	176 $\pm$ 6	0,16 $\pm$ 0,02	88	36 $\pm$ 1
<b>3</b>	387 $\pm$ 8	0,58 $\pm$ 0,02	193,5	25 $\pm$ 7
<b>4</b>	928 $\pm$ 10	2,71 $\pm$ 0,02	464	88 $\pm$ 2
<b>5</b>	1103 $\pm$ 9	2,55 $\pm$ 0,02	551,5	63 $\pm$ 1
<b>6</b>	1309 $\pm$ 12	3,27 $\pm$ 0,03	654,5	109 $\pm$ 3
<b>7</b>	1485 $\pm$ 12	3,11 $\pm$ 0,03	742,5	82 $\pm$ 2

Como esperado nanocristais com tamanhos menores dopados com érbio apresentam sensibilidade absoluta um pouco menor. Devido a este fato e a temperatura máxima alcançada, limitada pela temperatura de calcinação, a faixa de operação com sensibilidade otimizada é mais estreita. Uma combinação de CH1, CH3, CH4 e CH6 proporcionaria uma sensibilidade absoluta em torno de 0,0024 e 0,0109  $\text{K}^{-1}$  dentro de um intervalo de temperatura de aproximadamente 800 K (de 53 K a 873 K).



**Figura 4.26 - (a) Curvas de sensibilidades absolutas calculadas dos canais RIF para a amostra YOEr600. (b) Curvas de sensibilidades absolutas experimentais para a amostra YOEr600 referentes aos canais CH0, CH4 e CH6.**

Por outro lado, se um sensor de temperatura com pequena variação de sensibilidade for desejado, diferentes combinações de canais podem ser exploradas. Por exemplo, para medições de baixa temperatura, um sensor com  $\Delta S_{\%} < 34\%$  pode ser projetado combinando CH1, CH3 e CH4, operando entre 50 e 200 K. Mais uma vez, escolhendo a sensibilidade máxima do sensor de banda (CH0) como limite inferior de sensibilidade, podem ser obtidos

sensores que funcionam em uma faixa de temperatura de 300 a 873 K. A combinação de CH4 e CH6 deve gerar um sensor com sensibilidade máxima de  $0,0109 \text{ K}^{-1}$ , com uma variação de sensibilidade menor que 35%. No entanto, também é possível obter um sensor de temperatura com  $\Delta S_{\%} < 14\%$  usando a combinação de CH4 e CH7.

Experimentalmente, observou-se que a combinação dos canais CH4 e CH6 aumenta em até 45% o alcance do escopo que opera acima de  $0,007 \text{ K}^{-1}$  em comparação com a resposta do CH6 individualmente. Neste caso, o sensor funcionaria usando CH4 de 300 a 400 K e explorando o CH6 de 400 a 483 K. A variação geral da sensibilidade foi de 28%, o que é menor que o observado para a amostra de nanocristais maiores. Isso indica que a escolha do tamanho das nanopartículas também é um fator importante a ser considerado no projeto de sensores RIF multicanal.



## 5 Conclusões

Neste trabalho investigamos os mecanismos de conversão ascendente de frequências exibidos por nanocristais de ítria dopada com 2% de érbio, calcinado nas temperaturas de 873, 1123 e 1273 K por 5 horas. Sendo observado que a medida que se aumenta o tamanho do cristalito, a intensidade de fluorescência também aumenta. Notamos também que a razão entre as emissões verde e vermelho aumenta com a diminuição do tamanho do diâmetro dos cristalitos.

Explorando a dependência da luminescência com a temperatura ambiente, avaliamos o uso desses materiais como sensores ópticos de temperatura. Para caracterização desses nanocristais como sensor óptico de temperatura, utilizamos o método da razão de intensidade de fluorescência (RIF). As razões da intensidade fluorescência foram realizadas para os níveis acoplados termicamente ( $^2H_{11/2}$  e  $^4S^{3/2}$ ) e também para os níveis não acoplados termicamente ( $^2H_{11/2}$  e  $^4F_{9/2}$ ). Desta forma obtemos os valores de sensibilidades para as amostras de três tamanhos diferentes (17, 28 e 36 nm).

Verificamos que a sensibilidade do sensor de temperatura usando esses cristais é bastante elevada e que essa grandeza depende fortemente do tamanho do cristalito. Para nanotermômetros baseados na RIF entre os níveis termicamente acoplados ( $^2H_{11/2}$  e  $^4S^{3/2}$ ), a sensibilidade é maior para nanocristais de maior tamanho. Também demonstramos que é possível utilizar os níveis não acoplados para medir valores de temperatura acima da temperatura ambiente e verificamos a dependência da sua sensibilidade com o tamanho do cristalito. Observamos que quando se usa a RIF entre os níveis emissores não acoplados termicamente ( $^2H_{11/2}$  e  $^4F_{9/2}$ ), a sensibilidade mais alta é obtida para os nanocristais de menor dimensão e discutimos a origem desse efeito.

Propomos também uma nova metodologia para sensoramento de temperatura baseada na razão de intensidade de fluorescência multicanal. Mostramos que, explorando mais que um par de linhas de emissão associadas aos subníveis Stark, é possível projetar sensores com um intervalo de temperatura de operação muito amplo, melhorando a sua sensibilidade absoluta em diferentes intervalos de temperatura. Além disso, observamos que uma escolha adequada de combinações de canais pode fornecer dispositivos com pequena variação de sensibilidade dentro de uma faixa de operação de temperatura relativamente ampla.

Também foi demonstrado que alterar o tamanho das partículas altera a otimização multicanal. Nossos resultados sugerem que sensores de temperatura aprimorados, com altas sensibilidades, mas com pequena variação ao longo de uma ampla faixa de temperatura, podem ser projetados aplicando esta metodologia com uma escolha adequada de nanos cristais e íons dopantes.

## 6 Perspectivas

Como perspectivas de trabalhos futuros, podemos mencionar as seguintes propostas:

- Modelar adequadamente a relação da RIF com a temperatura para o caso dos níveis não acoplados termicamente.
- Avaliar as propriedades de funcionalização da  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopada com érbio em sistemas biológicos e analisar a eficiência destes sistemas como sensores de temperaturas.
- Desenvolvimento de nano-aquecedores utilizando nanocristais de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopada com érbio.
- Realizar medidas de conversão ascendente de frequências e sensoriamento óptico de temperatura para nanocristais de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  com diferentes dopagens.
- Utilizar outras matrizes hospedeiras dopadas com érbio.

## Referências

1. LUO, L. et al. Luminescent Properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  Nanocrystals Prepared by Molten Salt Synthesis. **Journal of Nanomaterials**, p. 1-4, 2013.
2. KENYON, A. J. Recent developments in rare-earthdoped materials for optoelectronics, v. 26, p. 225-284, 2002.
3. RONDA, C. **Luminescence: From Theory to Applications**. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2008.
4. MAYRINCK, C. D. et al. Reassessment of the potential applications of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  photoluminescent material in ceramic powder form. **Ceramics International**, p. 1-7, 2014.
5. JÜSTEL, T.; NIKOL, H.; RONDA, C. New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays, n. 110, p. 3084-3103, 1998.
6. DOWNING, E. et al. A three-color Solid-State, Three-Dimensional Display, v. 273, p. 1185-1189, 1966.
7. RONDA, C. R. Phosphors for lamps and displays: an applicational view. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 225, p. 534-538, 1995.
8. LI, F. et al. Microwave-assisted synthesis and up-down conversion luminescent properties of multicolor hydrophilic  $\text{LaF}_3:\text{Ln}^{3+}$  nanocrystals†. **Royal Society of Chemistry**, v. 42, p. 2015-2022, 2013.
9. FENG, J. et al. Functionalized Europium Oxide Nanoparticles Used as a Fluorescent Label in an Immunoassay for Atrazine. **Analytical Chemistry**, v. 75, p. 5282-5286, 2003.
10. ZHOU, J.; LIU, Z.; LI, F. Upconversion nanophosphors for small-animal imaging, v. 41, p. 1323-1349, 2012.
11. LOJPUR, V.; NIKOLIC, G.; DRAMICANIN, M. D. Luminescence thermometry below room temperature via up-conversion emission of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  nanophosphors. **Journal of Applied Physics**, v. 115, 2014.
12. JOSHI, C.; DWIVEDI, A.; RAI, S. B. Structural morphology, upconversion luminescence and optical thermometric sensing behavior of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  nanocrystalline phosphor. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 119, p. 451-456, 2014.
13. LIU, L. et al. Improved optical thermometry in  $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals by re-calcination. **Optics Communications**, v. 309, p. 90-94, 2013.

14. DU, P. et al. The simultaneous realization of high- and low-temperature thermometry in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. **Materials Letters**, v. 143, p. 209-211, 2015.
15. JAQUE, D.; VETRONE, F. Luminescence nanothermometry. **Nanoscale**, v. 4, p. 4301-4326, 2012.
16. COLLINS, S. F. et al. Comparison of fluorescence-based temperature sensor schemes: Theoretical analysis and experimental validation. **Journal of Applied Physics**, v. 84, p. 4649-4653, 1998.
17. ZHOU, S. et al. Upconversion luminescence of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> for temperature sensing. **Optics Communications**, v. 291, p. 138-142, 2013.
18. VETRONE, F. et al. Temperature Sensing Using Fluorescent Nanothermometers. **ACS Nano**, v. 4, p. 3254-3258, 2010.
19. AIGOUY, L. et al. Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe. **Applied Physics Letters**, v. 87, p. 184105-1 184105-3, 2005.
20. ALENCAR, M. A. R. C.; MACIEL, . G. S.; DE ARAÚJO, C. B. Er<sup>3+</sup>-doped BaTiO<sub>3</sub> nanocrystals for thermometry: Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor. **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 4753-4755, 2004.
21. SOBRAL, G. A. et al. A Comparative Study of Er<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup>, and Er<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup> Codoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles as Optical Heaters. **Journal of Nanomaterials**, p. 1-7, 2015.
22. IUPAC RECOMMENDATIONS 2005. **Nomenclature of Inorganic Chemistry**. SRC. Publishing, 2005.
23. ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras Raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
24. NIEF, F. Non-classical divalent lanthanide complexes. **Dalton Transactions**, v. 39, p. 6589-6598, 2010.
25. MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. **Química Nova**, v. 28, p. 111-117, 2005.
26. DONG, H.; SUN, L. D.; YAN, C. H. Basic understanding of the lanthanide related upconversion emissions. **Nanoscale**, v. 5, p. 5703-5714, 2013.
27. V.ELISEEVA, S.; BUNZLI, J. C. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chem Soc Rev**, v. 39, p. 189-227, 2010.

28. DIEKE, G. H. **Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals**. Nova York: Interscience Publishers, v. 1, 1968.
29. CHEN, X.; LIU, Y.; TU, D. **Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials**. New York: Springer Heidelberg, 2014.
30. G.WYBOURNE, B. **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. New York: Interscience Publishres, 1964.
31. JR., K. A. G.; BUZLI, J.-C. G.; PECHARSKY, V. K. **HANDBOOK ON THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF RARE EARTHS**. 1<sup>a</sup>. ed. North-Holland, v. 37, 2007.
32. BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Nova York: Springer - Verlag, 1994.
33. HALKA, M.; NORDSTROM, B. **LANTHANIDES AND ACTINIDES**. New York: Facts On File, Inc., 2011.
34. S., H. **OPTICAL SPECTRA OF TRANSPARENT RARE EARTH COMPOUNDS**. Academic Press, 1978.
35. ROMÃO, R. M. **TERMOMETRIA ÓPTICA BASEADA EM VIDROS FOSFATOS**. 97 f. 2011 Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011.
36. OGASAWARA, K. et al. **HANDBOOK ON THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF RARE EARTHS: First-principles calculations of  $4fn \rightarrow 4fn-15d$  transition spectra**. 1<sup>a</sup>. ed. North-Holland, v. 37, 2007.
37. SINGH, A. K. et al. Upconversion and thermometric applications of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{Li:TeO}_2$  glass. **Applied Physics B**, v. 82, p. 289-294, 2005.
38. ZHANG, F. **Photon Upconversion Nanomaterials**. Nova York: Springer-Verlag, 2015.
39. FREJ, M. L. et al. Stokes and anti-Stokes luminescence of  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}$  glass excited at 980 and 532 nm. **Journal of Applied Physics**, v. 108, 2010.
40. RAKOV, N.; MACIEL, G. S. Cooling of  $\text{Er}(3+)$  with  $\text{Tm}(3+)$  for accurate temperature sensing using yttrium silicate compact powders. **Dalton Transactions**, v. 43, p. 16025-16030, 2014.
41. SNOEKS, E.; VAN DEN HOVEN, G. N.; POLMAN, A. Cooperative upconversion in erbium-implanted soda-lime silicate glass optical waveguides. **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 12, p. 1468-1474, 1995.
42. ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J.-C. G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. **New Journal of Chemistry**, v. 35, p. 1165–1176, 2011.

43. SCHEPS, R. UPCONVERSION LASER PROCESSES. **Prog. Quanr. Elecrr**, v. 20, p. 271-358 , 1996.
44. DOWNING, E. et al. A Three-Color, Solid-Stat, Three Dimensional Display. **Science**, v. 273, p. 1185-1189, 1996.
45. BROWN, T. G. et al. (Eds.). **The Optics Encyclopedia: Basic Foundations and Practical**. Wiley, v. 1, 2004.
46. BECKER, P. C.; OLSSON, N. A.; SIMPSSON, J. R. **Erbium-Doped Fiber Amplifiers**. New York: Academic Press, 1999.
47. CAMARGO, A. S. S. D.; SIMONETI, J. A.; DAVOLOS, M. R. Investiga  o de  $\text{Er}^{3+}$  nos dois sítios cristalogr  ficos de  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  através da fotoluminescência resolvida no tempo. **Quimica Nova**, v. 23, p. 742-748, 2000.
48. SOUSA, D. F. D. et al. Energy transfer and the 2.8-  m emission of  $\text{Er}^{3+}$ - and  $\text{Yb}^{3+}$ -doped low silica content calcium aluminate glasses. **Physical Review B**, v. 62, p. 3176-3180, 2000.
49. DUBEY, A. et al. Enhanced green upconversion emission in  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^{+}$  phosphors for optical thermometry. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 693, p. 194-200, 2016.
50. DRAMI  ANIN, M. D. Sensing temperature via downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. **Methods Appications inl Fluorescence**, v. 4, p. 2-24, 2016.
51. SUKUL, P. P.; KUMAR, K. Near-infrared (808 and 980nm) excited photoluminescence study in Nd-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  phosphor for bio-imaging. **Methods Applications in Fluorescence**, v. 4, p. 2-10, 2016.
52. JR, G. A. S. et al. A Comparative Study of  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ , and  $\text{Er}^{3+}\text{-Eu}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$  Codoped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Nanoparticles as Optical Heaters. **Journal of Nanomaterials**, p. 1-7, 2015.
53. STONEHAM, A. M. Non-radiative transitions in semiconductors. **Rep. Prog. Phys**, v. 44, p. 1251-1295, 1981.
54. LANTHANIDE Luminescence:Photophysical, Analytical and Biological Aspects. Springer, v. 7, 2011.
55. VLECK, J. H. V. **J. Phys. Chern**, v. 41, p. 67, 1937.
56. BROER, L. J. F.; GORTER, C. J.; HOOGSCHAGEN, J. Ont the Intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions. **Phisical** 11, v. 4, p. 231-250, 1945.

57. PEACOCK, R. D. The Intensities of Lanthanide f—f Transitions. **Structure and Bonding**, v. 22, p. 83-122, 1975.
58. JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. , v. 127, n. 3, p. 750-761, August 1, 196. **Physical Review**, v. 127, p. 750-761, 1962.
59. OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ion. **J. Chem. Phys.**, v. 37, p. 511-520, 1962.
60. MACIEL, G. S. **Avalanche de fótons em fibras ópticas com íons de Pr<sup>3+</sup>**.
61. SOLÉ, J. G.; BAUSÁ, L. E.; JAQUE, D. **An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids**. John Wiley & Sons, 2005.
62. AUZEL, F. Multiphonon-assisted anti-Stokes «nd Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ious. **Physical Review B**, v. 13, p. 2809-2817, 1976.
63. AUZEL, F. **Advances in Non-Radiative Processes in Solid State Laser Materials**. Nova York, v. 249, 1991.
64. RISEBERG, L. A.; MOOS, H. W. Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals. **Phys. Rev**, v. 174, p. 429, 1968.
65. DIGONNET, M. J. F. **Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers**. New York: Marcel Dekker, Inc. , 2001.
66. LAYNE, C. B.; LOWDERMILK, W. H.; WEBER, M. J. Multiyphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses. **Physical Review B**, v. 16, p. 10-20, 1977.
67. LIU, G. Advances in the theoretical understanding of photon upconversion in rare-earth activated nanophosphors. **Chem Soc Rev**, v. 44, p. 1635-1652, 2015.
68. RIUTTAMÄKI, T. **UPCONVERTING PHOSPHOR TECHNOLOGY**. Turku: University of Turku, 2011.
69. AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 139-173, 2004.
70. RONDA, C. R.; SHEA, L. E.; SRIIVASTAVA, A. M. **Physics and Chemistry of Luminescent Materials**. The Electrochemical Society, Inc., v. 99, 2000.
71. CHEN, J.; ZHAO, J. X. Upconversion Nanomaterials: Synthesis, Mechanism, and Applications in Sensing. **Sensors**, v. 12, p. 2414-2435, 2012.
72. SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. **Fundamentals of Photonics**. 2<sup>a</sup>. ed. New Jersy: John Wiley & Sons, 2007.



73. ATWOOD, D. A. **The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons Ltd, 2012.
74. ZHOU, G. et al. Two-photon Absorption and Nonlinear Optical Properties of A New Organic Dye DEASPI. **J. Mater. Sci. Technol.**, v. 17, p. 149-142, 2001.
75. MASTERS, B. R.; SO, P. T. C. **HANDBOOK OF BIOMEDICAL NONLINEAR OPTICAL MICROSCOPY**. New York: Oxford University Press, 2008.
76. GUY, S.; JOUBERT, M. F.; JACQUIER, B. Excited-state absorption in BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub>:Nd +. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 47, p. 11001-11006, 1993.
77. LIU, G.; JACQUIER, B. **Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials**. New York: Tsinghua University Press and Springer-Verlag, 2005.
78. DIAZ-TORRES, L. A. et al. Enhanced cooperative absorption and upconversion in Yb<sup>3+</sup>-doped YAG nanophosphors. **Optical Materials**, v. 27, p. 1305-1310, 2005.
79. BABU, P. et al. **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 24, p. 2218-2228, 2007.
80. MAHATA, M. K. et al. YVO<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> phosphor for multifunctional applications. **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 31, p. 1815-1821, 2014.
81. OLIVEIRA, F. D. L. **Estudo da Fluorescência de Vitrocerâmicas Baseadas em Vidros Teluretos Dopados com Íons de Érbio e Európio**. 2013. 84 f. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Alagoas, Maceio , 2013.
82. FORNASIERO, L. et al. New Oxide Crystals for Solid State Lasers. **Cryst. Res. Technol.**, v. 34, p. 255–260, 1999.
83. MONTES, P. J. R. **Produção de Filmes Finos e Cerâmicas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Nd para Aplicação em Cintiladores ou Dosímetros de Radiação**. 2004. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Sergipe, 2004.
84. GOMES, M. D. A. **Propriedades Ópticas e Estruturais dos Nanocristais de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Puros e Dopados com Eu<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>**. 2010. 101 f. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2010.
85. HANIC, F. et al. Real Structure of Undoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystals. **Acta Cryst**, p. 76-82, 1984.
86. SOUZA, A. D. V. D. **Desenvolvimento de metodologia para fabricação de cerâmica de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparente**. 2012. 108 f. Dissertação de mestrado - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
87. TRANKIM, A. et al. Luminescence, Energy Transfer, and Upconversion Mechanisms of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanomaterials Doped with Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, and Yb<sup>3+</sup> Ions. **Journal of Nanomaterials**, v. 2007, p. 1-10, 2007.

88. LU, Q. et al. Fabrication and luminescence properties of Er<sup>3+</sup> doped yttrium lanthanum oxide transparent ceramics. **Ceramics International**, v. 40, p. 7367-7372, 2014.
89. ANH, T. et al. Luminescence, Energy Transfer, and Upconversion Mechanisms of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanomaterials Doped with Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, and Yb<sup>3+</sup> Ions. **Journal of Nanomaterials**, p. 1-10, 2007.
90. MEZA-ROCHA, A. N. et al. Visible and near infra-red luminescent emission from Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> films co-doped with Li<sup>+</sup> and their elemental composition by ion beam analysis. **Ceramics International**, v. 40, p. 14647-14653, 2014.
91. RAI, V. K.; PANDEY, A.; DEY, R. Photoluminescence study of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> phosphor for lighting and sensing applications. **Journal of Applied Physics**, v. 113, 2013.
92. ZHANG, J. et al. Infrared to visible upconversion luminescence in Er<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics. **Journal of Luminescence**, p. 8-10, 2006.
93. QIAO, Y.; GUO, H. Upconversion properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er films prepared by sol-gel method. **Journal of Rare Earths**, v. 27, p. 406-410, 2007.
94. MEZA-ROCHA, A. N. et al. Dependence of the up-conversion emission of Li<sup>+</sup> co-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup> films with dopant concentration. **Journal of Luminescence**, v. 167, p. 352-359, 2015.
95. ALMEIDA, D. S. et al. Thermal conductivity investigation of zirconia co-doped with yttria and niobia EB-PVD TBCs. **Materials Science and Engineering: A**, v. 443, p. 60-65, 2007.
96. RANJBAR, M. et al. Yttria Nanoparticles Prepared from Salicylic Acid-Y(III) Nanocomposite as a New Precursor. **American Chemical Science Journal**, v. 3, p. 1-10, 2013.
97. PODOWITZ, S. R.; GAUMÉ, R.; FEIGELSON, R. S. Effect of Europium Concentration on Densification of Transparent Eu:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scintillator Ceramics Using Hot Pressing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, p. 82-88, 2010.
98. LUPU, N. **Nanowires Science and Technology**. 1<sup>a</sup>. ed. Teodora Smiljanic, v. 1, 2010.
99. BACK, M. et al. Energy transfer between Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> in co-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals prepared by Pechini method. **J Nanopart Res**, v. 15, p. 1-14, 2013.
100. GUPTA, B. K. et al. Synthesis and characterization of ultra-fine Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanophosphors for luminescent security ink applications, v. 21, 2010.
101. WANG, H. et al. Synthesis of Well-Dispersed Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu Nanocrystals and Self-Assembled Nanodisks Using a Simple Non-hydrolytic Route. **Advanced Materials**, v. 17, p. 2506-2509, 2005.

102. SINGH, R. P. et al. Synthesis and Characterization of Eu<sup>+++</sup> Doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Red Phosphor) and Tb<sup>+++</sup> Doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Green Phosphor) by Hydrothermal Processes. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 02, p. 13-18, 2012.
103. ALLISON, S. W.; GILLIESB, G. T. Remote thermometry with thermographic phosphors: Instrumentation and applications. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 68, p. 2615-2650, 1997.
104. SANAMYAN, T.; SIMMONS, J.; DUBINSKII, M. Er<sup>3+</sup>-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic laser at »2.7<sup>1</sup>m with direct diode pumping of the upper laser level. **Laser Physics Letters**, p. 206-208, 2010.
105. LOJPUR, V. M.; AHRENKIE, P. S.; DRAMIĆANIN, M. D. Color-tunable up-conversion emission in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup> Er<sup>3+</sup> nanoparticles prepared by polymer complex solution method. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, p. 1-6, 2013.
106. TANG, Y.; YANG, X.; XU, Y. Influence of dopant concentration on up-conversion emission of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:(Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>). **J Mater Sci**, v. 26, p. 2311–2315, 2015.
107. RAPAPORT, A. et al. Review of the Properties of Up-Conversion Phosphors for New Emissive Displays. **Journal of Display Technology**, v. 2, p. 68-78, 2006.
108. GOTA, C. et al. Hydrophilic Fluorescent Nanogel Thermometer for Intracellular Thermometry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 2766-2767, 2009.
109. OKABE, K. et al. Intracellular temperature mapping with a fluorescent polymeric thermometer and fluorescence lifetime imaging microscopy. **Nature Communications**, p. 1-9, 2012.
110. NEUMANN, P. et al. High-Precision Nanoscale Temperature Sensing Using Single Defects in Diamond. **Nano Letters**, v. 13, p. 2738-2742, 2013.
111. BRITES, C. D. S. et al. Lanthanide-based luminescent molecular thermometers. **New J. Chem.**, v. 35, p. 1177–1183, 2011.
112. EBRAHIM, S. et al. Nucleic Acid Based Fluorescent Nanothermometers. **ACS Nano**, v. 8, p. 10372-1382, 2014.
113. CARLOS, L. D.; PALACIO, F. **Thermometry at the Nanoscale: Techniques and Selected Applications**. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, v. 1, 2016.
114. BRITES, C. D. S. et al. Ratiometric highly sensitive luminescent nanothermometers working in the room temperature range. Applications to heat propagation in nanofluids. **Nanoscale**, 2013, v. 5, p. 7572-7580.
115. SANTOS, J. L.; FARAHI, F. **Handbook of Optical Sensors**. Nova York: CRC Press, 2015.

116. FANG, Z. et al. **FUNDAMENTALS OF OPTICAL FIBER SENSORS**. 1<sup>a</sup>. ed. New Jersey.: A JOHN WILEY & SONS, v. 1, 2012.
117. GOPEL, W.; HESSE, J.; ZEMEL, J. N. **Sensors: A Comprehensive Survey**. New York: VCH, v. 6, 1992.
118. HAUS, J. **Optical Sensors**. WILEY-VCH Verlag, 2010.
119. BRITES, C. D. S. et al. Thermometry at the nanoscale, v. 4, p. 4799-4829, 2012.
120. FISCHER, L. H.; HARMS, G. S.; WOLFBEIS, O. S. Upconverting Nanoparticles for Nanoscale. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 4546-4551, 2011.
121. BALABHADRA, S. et al. Boosting the sensitivity of Nd<sup>3+</sup>-based luminescent nanothermometers. **Nanoscale**, v. 7, p. 17261-17267, 2015.
122. ISHIWADA, N.; UEDA, T.; YOKOMORI, T. Characteristics of rare earth (RE = Eu, Tb,Tm)-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphors for thermometry. **Luminescence**, v. 26, p. 381–389, 2011.
123. ALARURI, S. D. et al. High-Temperature Remote Thermometry Using Laser-Induced Fluorescence Decay Lifetime Measurements of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Eu and YAG : Tb Thermographic Phosphors. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measuremen**, v. 42, p. 735-739, 1993.
124. SINGH, B. P. et al. Enhanced up-conversion and temperature-sensing behaviour of Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> co-doped Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> by incorporation of Li<sup>+</sup> ions. **Phys.Chem.Chem.Phys.**, v. 16, p. 22665--22676, 2014.
125. WADE, S. A.; COLLINS, S. F.; BAXTER, G. W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. **Journal of Applied Physics**, v. 84, p. 4743-4756, 2003.
126. WADE, S. A. et al. Strain-independent temperature measurement by use of a fluorescence intensity ratio technique in optical fiber. **Applied Optics**, v. 39, p. 3050-3052, 2000.
127. MAURICE, E. et al. Blue Light-Emitting-Diode-Pumped Point Temperature Sensor Based on a Fluorescence Intensity Ratio in pr<sup>3+</sup>: ZBLAN Glass. **Optical Review**, v. 4, p. 89-91, 1997.
128. XU, W. et al. Optical temperature sensing through the upconversion luminescence from Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped CaWO<sub>4</sub>. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 188, p. 1096–1100, 2013.
129. SUO, H.; GUO, C.; LI, T. Broad-Scope Thermometry Based on Dual-Color Modulation upConversion Conversion Phosphor Ba<sub>5</sub>Gd<sub>8</sub>Zn<sub>4</sub>O<sub>21</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 2914-2924, 2016.

130. ALENCAR, M. A. R. C. D. **Efeitos não lineares em líquidos orgânicos e meios nanoestruturados**. 2004. 176 f. Tese de doutorado - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.
131. SHEN, Y. et al. Temperature sensing with fluorescence intensity ratio technique in epoxy-based nanocomposite filled with  $\text{Er}^{3+}$ -doped 7YSZ. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 1008-1011, 2012.
132. BRITES, C. D. S. et al. Thermometry at the nanoscale using lanthanide-containing organic-inorganic hybrid materials. **Journal of Luminescence**, v. 133, p. 230-232, 2013.
133. ZHENG, K. et al. Qin, W. A strategy for enhancing the sensitivity of optical thermometers in  $\beta\text{-NaLuF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  nanocrystals. **J. Mater. Chem. C**, v. 3, p. 11589-11594, 2015.
134. MARCINIAK, L.; BEDNARKIEWICZ, A. The influence of dopant concentration on temperature dependent emission spectra in  $\text{LiLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-y}\text{P}_4\text{O}_{12}$  nanocrystals: toward rational design of highly-sensitive luminescent nanothermometers. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 18, p. 15584--15592, 2016.
135. WEBER, M. J. Radiative and Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . **Physical Review**, v. 171, p. 283-291, 1968.
136. MIYAKAWA, T.; DEXTER, D. L. Phonon Sidebands, Multiphonon Relaxation of Excited. States, and Phonon-Assisted Energy Transfer between Ions in Solids. **Physical Review**, v. 1, p. 2961-2969, 1970.
137. SHINN, M. D. et al. Optical transitions of  $\text{Er}^{3+}$  ions in fluorozirconate glass. **Physical Review B**, v. 27, p. 6635-6648, 1983.
138. SILVA, C. J. D.; DE ARAUJO, M. T. Thermal effect on upconversion fluorescence emission in  $\text{Er}^{3+}$ -doped chalcogenide glasses under anti-Stokes, Stokes and resonant excitation. **Optical Materials**, v. 22, p. 275-282, 2003.
139. GOMES, M. D. A. **Síntese e Caracterização de Óxidos Metálicos Nanocristalinos**. 2014. 160 f. Tese (Doutorado em Física) -Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.
140. GOMES, M. D. A. et al. Comparative study of structural and optical properties of ZnO nanostructures prepared by three different aqueous solution methods. **Materials Chemistry and Physics**, p. 325-332, 2013.
141. HAMMOND, C. **The Basics of Crystallography and Diffraction**. 3ª. ed. New York: Oxford University Press Inc., 2009.
142. CULLITY, B. D. **ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION**. MASSACHUSETTS: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956.

143. LOITONGBAM, R. S. et al. Blue and green emission from Ce<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> co-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 140, p. 95-102, 2013.
144. SOM, S.; SHARMA, S. K. Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>-codoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanophosphors: Rietveld refinement, bandgap and photoluminescence optimization. **Journal of Physics D: Applied Physics JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS**, v. 45, p. 1-12, 2012.
145. DESHPANDE, S. et al. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. **Applied Physics Letters**, v. 87, p. 133113-1 - 133113-3, 2005.
146. PATRA, A. et al. Fluorescence Upconversion Properties of Er<sup>3+</sup>-Doped TiO<sub>2</sub> and BaTiO<sub>3</sub> Nanocrystallites. **Chem. Mater.**, v. 15, p. 3650-3655, 2003.
147. CAPOBIANCO, J. A.; VETRONE, F.; BOYER, J. C. Enhancement of Red Emission (4F<sub>9/2</sub> → 4I<sub>15/2</sub>) via Upconversion in Bulk and Nanocrystalline Cubic Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>. **J. Phys. Chem. B**, v. 106, p. 1181-1187, 2002.
148. XUE, X. et al. Size-dependent upconversion luminescence and quenching mechanism of LiYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> nanocrystals with oleate ligand adsorbed. **Optical Materials Express**, v. 3, p. 989-999, 2013.
149. PATRA, A. et al. Upconversion in Er<sup>3+</sup>:ZrO<sub>2</sub> Nanocrystals. **J. Phys. Chem. B**, v. 106, p. 1909-1912, 2002.
150. WANG, X. et al. Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors. **RSC Advances**, v. 5, p. 86219-86236, 2015.
151. DONG, B. et al. Size dependence of the upconverted luminescence of NaYF<sub>4</sub>:Er,Yb microspheres for use in ratiometric thermometry. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, p. 20009-20012, 2014.
152. ZHENG, H. et al. Temperature sensing and optical heating in Er<sup>3+</sup> single-doped and Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> particles†. **RSC Advances**, v. 4, p. 47556-47563, 2014.
153. ZHENG, K. et al. A strategy for enhancing the sensitivity of optical thermometers in b-NaLuF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> nanocrystals. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, p. 11589--11594, 2015.
154. PANDEY, A. et al. Upconversion based temperature sensing ability of Er<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup>-codoped SrWO<sub>4</sub>: An optical heating phosphor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 209, p. 352-358, 2014.
155. HUANG, F. et al. Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> co-doped CaMoO<sub>4</sub>: a promising green upconversion phosphor for optical temperature sensing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 639, p. 325-329, 2015.

156. MAHATA, M. K.; KUMAR, K.; RAI, V. K. Er<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup> doped vanadate nanocrystals: A highly sensitive thermographic phosphor and its optical nanoheater behavior. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 209, p. 775–780, 2014.
157. QUINTANILLA, M. et al. Temperature Sensing with Up-Converting Submicron-Sized LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Particles. **Applied Physics Express**, v. 4, p. 1–3, 2011.
158. SINGH, A. K. et al. Probing a highly efficient dual mode: down–upconversion luminescence and temperature sensing performance of rare-earth oxide phosphors†. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 1065–1072, 2013.
159. LIU, G. et al. Investigation into the temperature sensing behavior of Yb<sup>3+</sup> sensitized Er<sup>3+</sup> doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YAG and LaAlO<sub>3</sub> phosphors†. **RSC Advances**, v. 5, p. 51820–51827, 2015.
160. DONG, B. et al. Temperature Sensing and In Vivo Imaging by Molybdenum Sensitized Visible Upconversion Luminescence of Rare-Earth Oxides. **Advanced Materials**, v. 24, p. 1987–1993, 2012.
161. PANDEY, A.; RAI, V. K. Improved luminescence and temperature sensing performance of Ho<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup>–Zn<sup>2+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphor. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 11005–11011, 2013.
162. WAWRZYNCZYK, D. et al. Neodymium(III) doped fluoride nanoparticles as non-contact optical temperature sensors. **Nanoscale**, v. 4, p. 6959–6961, 2012.
163. CAO, B. S. et al. Optical temperature sensing behavior of enhanced green upconversion emissions from Er–Mo:Yb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanophosphor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 159, p. 8–11, 2011.
164. SAVCHUK, O. A. et al. Benefits of Silica Core–Shell Structures on the Temperature Sensing Properties of Er,Yb:GdVO<sub>4</sub> Up-Conversion Nanoparticles. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, p. 7266–7273, 2016.
165. MARCINIAK, L. et al. Sensitivity of a Nanocrystalline Luminescent Thermometer in High and Low Excitation Density Regimes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 8877–8882, 2016.
166. ROCHA, U. et al. Subtissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped LaF<sub>3</sub> Nanoparticles. **ACS Nano**, v. 7, p. 1188–1199, 2013.
167. KOLESNIKOV, I. E. et al. Nd<sup>3+</sup>-doped YVO<sub>4</sub> nanoparticles for luminescence nanothermometry in the first and second biological windows. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 235, p. 287–293, 2016.
168. SUO, H.; GUO, C.; LI, T. Broad-Scope Thermometry Based on Dual-Color Modulation up-Conversion Phosphor Ba<sub>5</sub>Gd<sub>8</sub>Zn<sub>4</sub>O<sub>21</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 2914–2924, 2016.

169. XU, X. et al.  $\alpha$ -NaYb(Mn)F<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub> UCNP as “Band-Shape Luminescent Nanothermometers over a Wide Temperature Range. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p. 20813–20819, 2015.
170. LI, D. et al. Thermal sensitivity and stability of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> upconversion nanowires, nanorods and nanoplates. **Materials Letters**, v. 110, p. 233-236, 2013.
171. WANG, X. et al. Effect of Annealing on Upconversion Luminescence of ZnO:Er<sup>3+</sup> Nanocrystals and High Thermal Sensitivity. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 15119-15124, 2007.



## Anexo

### Produções bibliográficas durante o doutorado

BRANDÃO-SILVA, A. C. et al. Size influence on temperature sensing of erbium-doped yttrium oxide nanocrystals exploiting thermally coupled and uncoupled levels' pairs. Journal of Alloys and Compounds (Artigo aceito para publicação), 2017.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.156>

BRANDÃO-SILVA, A. C. et al. Multiwavelength fluorescence intensity ratio nanothermometry: high sensitivity over a broad temperature range. Laser Physics Letters (Artigo Submetido para publicação), 2017.

BRANDÃO-SILVA, A. C. et al. Near infrared nonlinear refractive index dispersion of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotube colloids. **Carbon**, v. 77, p. 939 – 946, 2014.